

LIBRARY
UNIVERSITY OF MICHIGAN

1925 JUN 30 1925

Nr. 3

ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE
BAND 76 HEFT 8
DER GANZEN REIHE 381. BANDES 8. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegen genommen. Im Jahre 1925 erscheinen die Bände 76, 77 und 78 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.
Ausgegeben im Juni 1925.

Inhalt.

	Seite
1. S. Valentiner und M. Rössiger. Die Energieverteilung der Hefnerlampenstrahlung im sichtbaren Teile des Spektrums . .	785
2. S. Wiesner. Berichtigung	802
3. Gregor Wentzel. Zum Termproblem der Dublettspektren, insbesondere der Röntgenspektren	803
4. H. Baerwald. Elektronenreflexion in Gasen. (Untersuchung von Wasserstoff)	829
5. Gertrud Becker. Über die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung einiger organischer Flüssigkeiten	849
6. G. Jobst. Zur Farbentheorie kolloidaler Metallsuspensionen .	863

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Leopoldstraße 91.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.





ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 76.

1. Die Energieverteilung der Hefnerlampenstrahlung im sichtbaren Teile des Spektrums; von S. Valentiner und M. Rössiger.

Während die Gesamtstrahlung der Hefnerlampe und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Einflüssen vielfach und gründlich untersucht worden ist, liegen über die Verteilung der Energie über die verschiedenen Wellenlängen bisher verhältnismäßig nur wenige Arbeiten vor. Da aber die Hefnerlampe eine leicht und schnell herstellbare Vergleichslichtquelle ist, so ist es vielfach erwünscht, eine zu messende Strahlungsquelle mit einiger Genauigkeit „an die Hefnerlampe anzuschließen“. Man legt dann in der Regel die wertvollen Beobachtungen von Ångström¹⁾ aus den Jahren 1895 und 1903 zugrunde. Was das sichtbare Spektralgebiet anbelangt, so können freilich die Beobachtungen von Ångström nicht Anspruch auf große Genauigkeit machen, und außerdem erstrecken sie sich nur auf das Gebiet von Wellenlängen, die größer als $500 \mu\mu$ sind. Leder²⁾ hat im Jahre 1907 durch den Vergleich der Hefnerlampe mit dem Schwarzen Körper in engen Spektralbereichen zwischen 680 und $520 \mu\mu$ mittels Spektralphotometer die von Ångström im sichtbaren Gebiet beobachtete Abhängigkeit der Strahlung von der Wellenlänge innerhalb der Fehlergrenze Ångströms bestätigt. Sie läßt sich, wie schon Ångström angegeben hat, durch die Formel darstellen

$$(1) \quad E_H d\lambda = 0,0160 \lambda^{-5} e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot 1820}} d\lambda. ^3)$$

Darin bedeutet $E_H d\lambda$ die Energie in gcal gemessen, die im Wellenlängenbereich λ bis $\lambda + d\lambda$ pro Sek. durch eine im Abstand 1 m in horizontaler Richtung befindliche Fläche von

1) K. Ångström, Acta Soc. Upsal. 1895; Phys. Rev. 3. S. 137. 1895.
K. Ångström, Acta Soc. Upsal. 1903; Phys. Rev. 5. S. 456. 1904.

2) F. Leder, Ann. d. Phys. 24. S. 305. 1907.

3) K. Ångström gibt als Exponent $7,85/\lambda$ an.

1 cm² hindurchgestrahlt wird. Die Konstante 14300 (*c*) ist die der Planck-Wienschens Spektralgleichung des Schwarzen Körpers und die Zahl 1820 hat, wie der Vergleich mit dieser Spektralgleichung zeigt, die Bedeutung der Farbtemperatur, d. h. der Temperatur, die die Schwarze Strahlung besitzen muß, wenn sie in dem beobachteten Spektralbereich die gleiche Energieverteilung zeigt. Von dieser Formel weichen nun immerhin die Beobachtungen sowohl von Ångström als auch von Leder zum Teil nicht unerheblich ab, so daß eine Extrapolation in den Bereich kürzerer Wellen, wie sie zuweilen vorgenommen wurde¹⁾, nicht unbedenklich erscheint. Die Beobachtungen von Ångström und Leder in dem Bereich von 680 bis 520 μ hat später Becker²⁾ mit eigenen Beobachtungen über die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens der Hefnerflamme von der Wellenlänge kombiniert, um die wahre Temperatur ihres heißesten Teils zu bestimmen. Er fand dafür den Wert 1670° abs.³⁾ Man kann umgekehrt diese Temperaturbestimmung und Beckers Beobachtungen des Absorptionsvermögens, die durch Messungen von Senftleben und Benedict⁴⁾ eine befriedigende Bestätigung fanden, zur Aufstellung einer anderen Gleichung für die Strahlung der Hefnerlampe benutzen, die in bezug auf die Wiedergabe der genannten Messungen etwa das gleiche leistet wie (1). Sie ergibt sich unmittelbar aus der Planck-Wienschens Spektralgleichung mit Berücksichtigung des Kirchhoffschen Gesetzes und lautet:

$$(2) \quad E_H d\lambda = \text{const. } \lambda^{-0.4} e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot 1655}} \cdot d\lambda,$$

wenn man Beckers Absorptionsbestimmungen durch die Gleichung

$$(3) \quad A_H = \text{const. } \lambda^{-1.4}$$

darstellt. (A_H das Absorptionsvermögen der Hefnerflamme.)

1) S. J. Wawilow, Phil. Mag. 43. S. 307. 1922; Zeitschr. f. Phys. 22. S. 266. 1924; S. Valentiner u. M. Rössiger, Berl. Ber. S. 210. 1924.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 28. S. 1017. 1909.

3) Der berechnete Wert 1670 ist von der Wahl der Konstanten *c* abhängig. Leider geht aus der Beckerschen Arbeit nicht deutlich hervor, welcher Wert von *c* benutzt wurde. Mit dem jetzt üblichen Werte 14300 erhält man aus den Beckerschen und Ångströmschen Beobachtungen als wahre Temperatur 1655° abs.

4) H. Senftleben u. E. Benedict, Ann. d. Phys. 60. S. 297. 1919.

Der bei diesen Messungen beobachtete Teil der Flamme ist infolge der Benutzung des Spektralphotometers mit engem Spalt gut definiert und liegt etwa 2 cm über dem Rand des Dochtrohres in der Mitte der Flamme.

Die Extrapolation dieser zweiten Gleichung in das Gebiet kürzerer Wellen bei einer solchen Wahl der Konstanten, daß bei der Wellenlänge $600 \mu\mu$ Übereinstimmung mit Gleichung (1) herrscht, führt, wie zu erwarten, nicht auf dieselben Werte, wie die Extrapolation von Gleichung (1) und ist nicht weniger gewagt. Diese Unsicherheit hat uns veranlaßt, von neuem die Energieverteilung der Hefnerlampenstrahlung zu bestimmen, wobei wir es uns zur besonderen Aufgabe machten, 1. die Genauigkeit erheblich zu steigern und 2. die Verteilung bis zu kürzeren Wellenlängen zu verfolgen.

Der Weg, den wir bei dieser Untersuchung einschlugen, war der folgende. Wir verglichen mit Benutzung eines Kaliumzellenphotometers die spektral zerlegte Strahlung der Hefnerlampe mit der einer Strahlungsquelle, deren Energieverteilung wir berechnen konnten. Als solche diente uns eine Wolfram-bogenlampe (Wolframpunktlampe) für 4 Amp. und 50 bis 60 Volt Normalbelastung, wie sie vor einiger Zeit von der Osram-studiengesellschaft in den Handel gebracht worden ist. Die Energieverteilung ihrer Strahlung ist wie die eines jeden festen Temperaturstrahlers durch die Gleichung gegeben

$$(4) \quad E_W d\lambda = C A_W \cdot \lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}} \cdot d\lambda,$$

worin E_W die Strahlungsintensität, A_W das Absorptionsvermögen des Wolframs bei der Temperatur T abs. und der Wellenlänge λ bedeuten. Ist α_H/α_W das photometrisch gemessene Verhältnis der Hefnerlampenstrahlung zur Strahlung der Wolframlampe in der Wellenlänge λ (abgesehen von einem für alle Wellenlängen gleichen Faktor), so ergibt sich die gesuchte Energieverteilung der Hefnerstrahlung mit Gleichung (4) aus

$$(5) \quad E_H = \frac{\alpha_H}{\alpha_W} \cdot E_W$$

oder

$$(6) \quad \lg E_H = \lg \frac{\alpha_H}{\alpha_W} + \lg C + \lg A_W - 5 \lg \lambda - \frac{c}{\lambda T}.$$

Um aus Gleichung (6) E_H (bis auf einen konstanten Faktor) bestimmen zu können, muß man außer dem Verhältnis α_H/α_W die Temperatur T und das Absorptionsvermögen A_W kennen.

Absorptionsvermögen des Wolframs. Das Absorptionsvermögen des Wolframs ist von verschiedenen Forschern und seine Abhängigkeit von Temperatur und Wellenlänge insbesondere von Worthing¹⁾ bestimmt worden. Für blankes Metall ist nach ihm das Absorptionsvermögen²⁾ z. B.

$$(7) \quad \begin{cases} \text{bei } 3000^\circ & A = 0,4346 (1 + (0,56 - \lambda) \cdot 0,450), \\ \text{bei } 1000^\circ & A = 0,4767 (1 + (0,56 - \lambda) \cdot 0,413) \end{cases}$$

(die Wellenlänge λ in μ gemessen).

Für die raue Oberfläche unserer glühenden Wolframbkugel wird das Absorptionsvermögen freilich erheblich größer sein. Da man aber seinen Absolutwert nicht zu kennen braucht, und da es sehr wahrscheinlich ist, daß die geringe Abhängigkeit von der Wellenlänge und von der Temperatur durch die Oberflächenbeschaffenheit nur wenig beeinflußt wird, so legen wir für die Rechnung die Worthingschen Werte zugrunde.

Die Unsicherheit der Kenntnis des Absorptionsvermögens ist hier außerdem unbedenklich, wie eine Fehlerabschätzung ergibt: Ein Fehler von 10 Proz. des Faktors von $(0,56 - \lambda)$ verursacht in E_H bei der kürzesten benutzten Wellenlänge $0,44 \mu$ (und das wäre der schlimmste Fall) erst einen Fehler von 0,5 Proz.

Temperatur des Wolframs. Für die Untersuchung standen uns vier Wolframbogenlampen zur Verfügung, von denen eine vor Beendigung der Messung unbrauchbar wurde. Die übrigen (W_1, W_2, W_4) sind bei verschiedenen Belastungen (Temperaturen) benutzt worden. Für jede Belastung der Lampen bestimmten

1) A. G. Worthing, Zeitschr. f. Phys. 22. S. 9. 1924. Dort ist auch weitere Literatur über die Strahlungseigenschaften und den Schmelzpunkt des Wolframs angegeben.

2) Aus den Beobachtungen von A. G. Worthing (s. oben) läßt sich für das Absorptionsvermögen des Wolframs folgender Ausdruck berechnen:

$$(8) \quad A_W = 0,4767 \left[1 - 0,0442 \left(\frac{T}{1000} - 1 \right) \right] \times \left[1 + (0,56 - \lambda) 0,413 \left(1 + 0,0448 \left(\frac{T}{1000} - 1 \right) \right) \right].$$

T abs., λ in μ .

wir zunächst die schwarze Temperatur mit einem Wannerpyrometer, dessen bis 4000° reichende Angaben wir durch Messung der schwarzen Temperatur der positiven Kohle im Kohlebogen kontrollierten und berichtigten.¹⁾ Zur Berechnung der wahren Temperatur aus der gemessenen schwarzen Temperatur konnten wir freilich nicht ohne weiteres auf den von Worthing angegebenen Wert des Absorptionsvermögens zurückgreifen, da die Oberfläche der strahlenden Wolframkugel nicht glatt, sondern rauh war. Wir benutzten statt dessen einen Wert, den wir in folgender Weise gewannen. Wir bestimmten am Schlusse unserer Messungsreihen mit dem Wannerpyrometer die schwarze Schmelztemperatur der Wolframkugel einer unserer Lampen und fanden hierfür den Wert 3270° abs. Aus der Differenz des reziproken Wertes dieser Temperatur und des reziproken Wertes der wahren Schmelztemperatur 3668° abs.²⁾ berechneten wir dann zunächst in bekannter Weise³⁾ das Absorptionsvermögen für die Schmelztemperatur zu 0,577 in der wirksamen Wellenlänge des Wannerpyrometers ($0,646 \mu$). Unter der bereits oben benutzten Annahme, daß das Absorptionsvermögen unserer Wolframkugel in der von Worthing an blankem Metall gefundenen Weise von der Temperatur abhängt, fanden wir daraus die Werte des Absorptionsvermögens, die für die Temperaturen der Wolframkugel, bei denen die Strahlung bestimmt wurde, anzunehmen sind. Mit den so gewonnenen Werten — die Schwächung durch die Glaskugel der Wolframlampe und durch die Linse, die die Wolframkugel auf dem Spalt des Wannerpyrometers abbildete, wurde berücksichtigt — ergaben sich für die verschiedenen Belastungen der Wolframlampen zu den in Tab. 1 eingetragenen (bereits korrigierten) Wannerpyrometerablesungen die danebenstehenden wahren Temperaturen (Spalte 5).

Diese Temperaturen können durch drei Einflüsse gefälscht sein. 1. Einmal ist die Einstellgenauigkeit der einzelnen

1) F. Patzelt, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 409. 1923. — Das Wannerpyrometer zeigte bei 3650° um 150° zu hoch, bei 1500° richtig. Zur Schätzung des Fehlers der zwischenliegenden Ablesungen nahmen wir lineare Abhängigkeit zwischen Fehlergröße und Ablesung an.

2) A. G. Worthing, Zeitschr. f. Phys. 22. S. 9. 1924.

3) L. Holborn u. F. Henning, Berl. Ber. S. 311. 1905.

Tabelle 1.

Belastung und Temperatur der Wolframlampen					
1	2	3	4	5	6
Lampe	Strom- stärke Amp.	Spannung Volt	Korrig. schwarze W.-Pyrom. Temp. ° C	Wahre Temp. ° C	Korrig. wahre Temp. ° C
W_1	2,0	50,8	2197	2405	2405
	3,0	48,2	2412	2665	2664
	4,0	47,2	2570	2854	2852
W_2	2,0	64,0	2160	2360	2357
	3,0	59,0	2365	2606	2607
	4,0	57,0	2495	2763	2766
W_4	2,0	47,0	2100	2289	2287
	3,0	44,8	2300	2527	2533
	4,0	44,6	2467	2730	2725
	4,9	44,6	—	—	2888

Messungen mit dem Wannerpyrometer bei den hohen Temperaturen sicher nicht größer als $\pm 10^\circ$; Häufung der Beobachtungen verminderte den Einfluß dieser Ungenauigkeit auf das Resultat. 2. Die durch Beobachtung der Kohletemperatur gewonnene Korrektur der Skala des Wannerpyrometers kann um größere Beträge fehlerhaft sein. Dieser Umstand ist freilich unbedenklich, wie eine kleine Fehlerrechnung ergibt. Wenn z. B. die korrigierte Angabe des Wannerpyrometers für die Schmelztemperatur des Wolframs einen um 50° zu tiefen Wert lieferte (infolge eines nach unserer Meinung unmöglichen Fehlers von 70° bei der Bestimmung der Kohlenbogentemperatur), so würde die oben angedeutete Betrachtung einen wesentlich höheren Wert des Absorptionsvermögens (etwa 0,65) der Wolframkugel ergeben; dieser höhere Wert mit samt der veränderten Korrektur würde dann aber auf Werte der wahren Temperatur des Wolframs führen, die nur um sehr wenige Grad (bei 2700° abs. 5°) höher liegen, als die in der Tab. 1 angegebenen. In dem Fall wären also alle Temperaturen der Spalten 5 und 6 um etwa 5° zu tief. 3. Die Unsicherheit des Absorptionsvermögens spielt entsprechend dem unter 2. gesagten ebenfalls keine wesentliche Rolle, da die beobachteten schwarzen Temperaturen an die wahre Schmelzpunkttemperatur, wie oben angegeben ist, angeschlossen sind.

Eine gute Kontrolle und Verbesserung der Temperaturen ergab sich auf folgendem Weg. Sind E_{W_1} und E_{W_2} die photometrisch gemessenen Helligkeiten des Wolframs einer Lampe bei den beiden Belastungen B_1 , B_2 , d. h. bei den Temperaturen T_1 , T_2 , so gilt unter der Voraussetzung, daß die Photometeranordnung die gleiche Empfindlichkeit behält und die Stellung der Lampe zum Photometer unverändert bleibt, die Beziehung

$$(9) \quad \lg \frac{E_{W_1}}{E_{W_2}} = \frac{c}{\lambda} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \lg \frac{A_1}{A_2},$$

in welcher Wellenlänge λ wir auch die Beobachtungen ausführen. Sie muß also in den sieben von uns benutzten schmalen Wellenlängenbereichen zwischen 560 und 440 μ für den Ausdruck $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ den gleichen Wert liefern, der sich aus den Wannerpyrometermessungen ergibt. Da wir aus den Wannerpyrometermessungen die Temperaturen T_1 , T_2 mit sicher sehr guter Annäherung kennen und das Absorptionsvermögen nur wenig von der Temperatur abhängt, so können wir mit Hilfe der Worthingschen Absorptionswerte das Glied $\lg \frac{A_1}{A_2}$ in Gleichung (7) bestimmen und $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ berechnen. In der Tab. 2 haben wir die so berechneten Differenzen der rezi-

Tabelle 2.

Differenzen der reziproken Temperaturen $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \cdot 10^7$											
Lampe	B_1	B_2	Differenz ber. aus den Beobachtungen in den λ							Mittel	aus Pyro- beob.
	Amp.	Amp.	0,56 μ	0,54 μ	0,52 μ	0,50 μ	0,48 μ	0,46 μ	0,44 μ		
W_1	3,0	2,0	324	333	330	331	327	—	—	329	328
	4,0	3,0	205	201	202	204	211	—	—	205	208
W_2	4,0	2,0	512	508	511	517	509	510	—	511	504
	4,0	3,0	192	182	189	185	177	185	180	181	180
W_4	4,0	2,0	576	566	565	570	577	559	—	569	574
	4,0	3,0	228	219	222	242	238	228	226	229	241
	4,9	4,0	180	164	177	175	155	177	173	172	—

proken Temperaturen in den verschiedenen Fällen mitgeteilt. Die am Kopf der Spalten eingetragenen Wellenlängen sind

die, bei welchen die photometrischen Beobachtungen stattfanden, aus denen die Differenzen berechnet sind. In der letzten Spalte haben wir zum Vergleich die Differenz der reziproken mit dem Pyrometer erhaltenen Temperaturen vermerkt. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend. Nun haben wir weiter die aus den photometrischen Messungen errechneten mittleren Differenzen, die den aus dem Wannerpyrometer erhaltenen an Sicherheit überlegen sind, dazu benutzt, die wahren Temperaturen selbst zu verbessern. Wir berechneten z. B. bei der Lampe W_1 die reziproke Temperatur für die Belastung 3 Amp., indem wir zu den reziproken Temperaturen, die das Wannerpyrometer für die Belastungen 2 und 4 Amp. ergab, die aus Spalte 5 sich ergebenden Differenzen addierten bzw. subtrahierten; dabei ergaben sich die drei Werte 3405, 3406, 3403 ($\times 10^{-7}$). Das Mittel davon, 3405×10^{-7} , diente uns zur Berechnung der wahren Temperatur bei 3 Amp. Belastung, von der aus wir dann umgekehrt die Temperaturen bei den Belastungen 2 und 4 Amp. fanden. Die in dieser Weise für alle drei Lampen bei den verschiedenen Belastungen ausgeglichenen Temperaturen sind in Tab. 1 in Spalte 6 neben den aus den Pyrometerbeobachtungen erhaltenen eingetragen und sind nur wenig von diesen verschieden. Für die Belastung 4,9 der W_3 liegt eine Pyrometermessung nicht vor.

Wenn wir die Unsicherheit der einzelnen Temperaturen mit $\pm 5^\circ$ annehmen, abgesehen von einem möglichen gemeinsamen Fehler von höchstens $\pm 5^\circ$ infolge fehlerhafter Wannerkorrektion, so werden wir damit den möglichen Temperaturfehler eher zu groß als zu klein geschätzt haben. Ein solcher Fehler beeinflußt nun aber das Endresultat nur in sehr geringem Maße. Folgende Rechnung gibt darüber Aufschluß. Aus Gleichung (6) folgt

$$(10) \quad \frac{dE_H}{E_H} = \frac{\epsilon}{\lambda T} \frac{dT}{T}.$$

Bei einer Temperatur $T = 3000^\circ$ abs. und $dT = 15^\circ$, also $\frac{dT}{T} = 0,005$ ist für

$$\lambda = 0,56, \quad 0,54, \quad 0,52, \quad 0,50, \quad 0,48, \quad 0,46, \quad 0,44,$$

$$\frac{dE_H}{E_H} = 0,0425, \quad 0,0440, \quad 0,0458, \quad 0,0476, \quad 0,0496, \quad 0,0519, \quad 0,0542.$$

Da es uns aber nur auf die Energieverteilung, nicht auf die Energie selbst ankommt, so spielen für unser Endresultat nicht diese Werte $d E_H/E_H$ selbst eine Rolle, sondern nur deren Änderung mit der Wellenlänge, in dem Intervall von $\lambda = 0,56$ bis $0,44$, die, wie man aus den angeführten Zahlen ersieht, $0,012$ beträgt; d. h. ein Fehler in der Temperaturmessung von $0,5$ Proz. würde das Verhältnis der Werte von E_H bei der Wellenlänge $0,44 \mu$ und $0,56 \mu$ nur um $1,2$ Proz. ändern; das Verhältnis der Energiewerte für Wellenlängen zwischen $0,44$ und $0,56 \mu$ wäre noch weniger gefälscht. Nach diesen Ausführungen dürfen wir annehmen, daß der Fehler, den die Energiewerte der Hefnerlampe infolge der Temperaturunsicherheit der Wolframlampe für die verschiedenen Wellenlängen zeigen, 1 Proz. keinesfalls übersteigt. Der Vorteil dieser Methode, daß Fehler in der Temperaturmessung das Endresultat nur wenig beeinflussen können, beruht darauf, daß die Strahlung der niedrigtemperierten Hefnerflamme an die Strahlung eines sehr hochtemperierten Strahlers angeschlossen wird.

Photometrische Messung mit der Kaliumzelle. Sowohl die Hefnerlampe, wie die Wolframhalbkugel wurde zur Messung ihrer Strahlungen mittels eines Kondensors schwach vergrößert in gleicher Entfernung auf dem Spalt eines Monochromators von Leiss mit konstanter Ablenkung abgebildet. Bei der Messung der Hefnerlampenstrahlung war die Lampe so vor den Kondensor gestellt, daß die heißeste Stelle (etwa 2 cm über dem Dchtrande, vgl. Becker) auf den Spalt fiel; bei Messung der Wolframlampe lag der mittelste Teil des Bildes der Wolframhalbkugel auf dem Spalt. Aus dem durch den Monochromator erzeugten Spektrum¹⁾ wurde durch einen zweiten Spalt ein schmales Bündel herausgeblendet, das, wie seine Prüfung mit einem Zeisschen Spektralapparat zeigte, aus einem nur etwa 6μ breiten Bande bestand. Dieses Bündel,

1) Das zweite Rohr, durch das im allgemeinen das Bündel nach Durchlaufen des Prismas hindurch- und austritt, hatten wir fortgenommen und die Linse desselben ohne Rohr besonders montiert, da die Reflexionen an der Rohrwand, wie wir beobachteten, in erster Linie an der so oft beklagten spektralen Unreinheit des aus dem Monochromator austretenden Bündels schuld sind.

durch eine Linse parallel gemacht, durchlief einige Blenden, von denen die eine so stark verkleinert werden konnte, daß die beiden nacheinander beobachteten Lichtbündel, das der Hefnerlampe und das der Wolframlampe, in der Kaliumzelle vergleichbare Photoströme hervorriefen. Dicht vor der Kaliumzelle war eine Zerstreuungslinse aufgestellt, um das Bündel auf einen möglichst großen Teil der Kaliumbelegung der Zelle einwirken zu lassen. Die Belegung der Kaliumzelle lag an dem negativen Pole einer Akkumulatorenbatterie von 154 Volt, deren positiver Pol geerdet war. Der Platinring der Kaliumzelle war mit dem Faden eines Einfadenelektrometers verbunden, an dessen Schneiden eine Spannung von ± 120 Volt gegen Erde lag. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug ungefähr 90 Skalenteile für 1 Volt. Die Isolation des dicht neben der Zelle aufgebauten Elektrometers war ausgezeichnet. Die Intensität der Strahlung, die in die Zelle fiel, wurde durch die Aufladezeit für 20 Skalenteile gemessen, d. h. durch die Zeit, in der der Elektrometerfaden nach Aufhebung der Erdung von Skalenteil 0 bis 20 wanderte. (Für besondere Kontrollmessungen wurden zuweilen auch die Aufladezeiten für 10 oder 30 oder 40 Skt. bestimmt.) Der Nullpunkt lag bei Skalenteil $-1,0$; die Aufladezeiten wurden aber von Skalenteil 0, nicht von $-1,0$ an gerechnet, um eventl. kleine Störungen beim Abheben der Erdung einflußlos zu machen. Besonders hervorzuheben sei noch, daß während einer Meßreihe dauernd Strahlung aus dem Monochromator in die Zelle fiel und nicht zeitweilig durch eine in den Strahlengang gestellte Klappe abgeblendet wurde. Dies geschah nur vor oder nach einer Meßreihe, um einen eventl. vorhandenen Dunkeleffekt zu bestimmen; ein solcher wurde indessen nicht beobachtet. Die beobachteten Aufladezeiten lagen in der Regel zwischen 8 und 40 Sek. (einige wenige über 40 Sek. bis etwa 60 Sek.) und wurden mit einer $\frac{1}{5}$ Sek. angegebenden Stoppuhr gemessen. Bei der an die Zelle angelegten Spannung, die weit unter der Entladungsspannung lag, bestand, wie besondere Versuche mit einer kleinen elektrischen Lampe zeigten, die in verschiedenen abgemessenen Entfernungen von der Zelle aufgestellt wurde, noch völlig genügende Proportionalität zwischen Aufladezeit und Strahlungsintensität innerhalb der von uns benutzten Zeiten.

Zunächst wurde eine große Reihe von Vorversuchen ausgeführt. Sie waren z. T. notwendig, um die in der Literatur über die Photometrie mit der Kaliumzelle häufig hervor-gehobenen Eigentümlichkeiten der Zelle und Schwierigkeiten einer genauen Messung kennen und überwinden zu lernen. Sie bezogen sich ferner auf die geeignete Handhabung der Wolframlampe. Die endgültigen Messungen konnten dann in wenigen aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt werden. Die Messungen der Strahlung der Wolframlampen wurden ein-

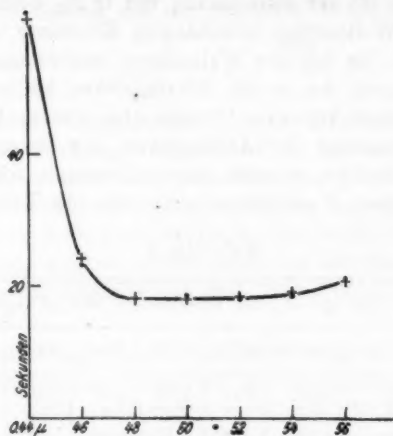


Fig. 1.

geschlossen durch zwei Messungsreihen mit der Hefnerlampe. Diese zeigten sehr gute Übereinstimmung, wie die graphische Darstellung Fig. 1 zeigt¹⁾, in der als Ordinaten die beobachteten Aufladezeiten, als Abszissen die Wellenlängen eingetragen sind; die Punkte beziehen sich auf die erste, die Kreuze auf die zweite Messungsreihe. Jede Reihe wurde, ebenso wie die Reihen bei den verschiedenen Belastungen der Wolframlampen, zunächst in der Reihenfolge 0,56 bis 0,44 und dann zur Kontrolle der Empfindlichkeit in umgekehrter Reihenfolge aus-

1) Sie gestattet nach Kenntnis der Hefnerlampenenergieverteilung die spektrale Empfindlichkeit der Kaliumzelle in unserer Anordnung zu berechnen.

geführt. Jede Einzelmessung wurde mindestens einmal wiederholt. Infolge geringer Nullpunktverschiebungen, die sich besonders bei längeren Aufladezeiten zuweilen störend bemerkbar machten, sind die Werte bei der kleinsten Wellenlänge am wenigsten sicher. Es kamen bei dieser immerhin Abweichungen bis zu 10 Proz. ab und zu vor.

Resultate. Die in Gleichung (6) eingehenden α_H und α_W sind, wie oben bemerkt, umgekehrt proportional den beobachteten Aufladezeiten. Somit sind nun sämtliche Größen in der Gleichung (6) zur Berechnung von $\lg E_H$ bekannt bis auf die von der Wellenlänge unabhängige Konstante $\lg C$, in der wir uns auch die von der Wellenlänge unabhängigen Proportionalitätsfaktoren der α und der reziproken Aufladezeiten mit enthalten denken können. Da sich aber unsere Aufgabe nur auf die Bestimmung der Abhängigkeit der Energie von der Wellenlänge bezieht, so wird nur die Kenntnis von $C \cdot E_H$ für die verschiedenen Wellenlängen gefordert. In Tab. 3 sind die

Tabelle 3.

Werte von $\lg C E_H$ für verschiedene Wellenlängen λ								
Lampe	Temp. ° C	$\lambda = 0,56$	0,54	0,52	0,50	0,48	0,46	0,44 μ
W_1	2287	3,45	3,11	2,78	2,35	1,90	1,35	—
W_2	2357	45	12	79	37	88	35	—
W_3	2405	44	14	77	39	91	—	—
W_4	2533	43	08	75	40	90	37	0,87
W_5	2607	47	12	75	35	90	35	82
W_6	2664	50	13	78	37	92	—	—
W_7	2725	41	10	77	35	87	38	90
W_8	2766	44	12	76	33	91	36	85
W_9	2852	53	15	79	38	92	—	—
W_{10}	2888	38	14	76	35	91	36	89
im Mittel:		3,452	3,121	2,770	2,364	1,902	1,360	0,866

so berechneten $\lg C \cdot E_H$ eingetragen; jede der Spalten 3 bis 9 bezieht sich auf die Wellenlänge, die darüber vermerkt ist; jede horizontale Reihe auf die in Spalte 2 angegebene Temperatur. Die Übereinstimmung der untereinanderstehenden, sich auf die gleiche Wellenlänge beziehenden Werte ist im allgemeinen eine recht gute. Etwas größere Abweichungen zeigen sich bei der kürzesten Welle, in der außerdem nicht

bei allen Belastungen wegen der geringen zur Verfügung stehenden Intensität beobachtet werden konnte. Die letzte horizontale Reihe enthält die Mittelwerte.

Mit welcher Genauigkeit die E_H -Werte durch eine Gleichung von der Form (1) mit einer bestimmten Farbtemperatur T ,

$$(11) \quad E_H = C \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot T}},$$

wiedergegeben werden können, und mit welcher Genauigkeit durch eine Gleichung von der Form (2)

$$(12) \quad E_H = C \cdot \lambda^{-6.4} \cdot e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot T_w}}$$

mit der wahren Temperatur T_w unter Berücksichtigung der Absorptionsbestimmungen von Becker, läßt sich am besten erkennen, wenn man die Beobachtungen graphisch darstellt in einem Diagramm mit $1/\lambda$ als Abszisse und $\lg C E_H + 5 \lg \lambda$ bzw. $\lg C E_H + 6,4 \lg \lambda$ als Ordinate. Fallen die Beobachtungspunkte in eine Gerade, so läßt sich aus der Neigung der Geraden gegen die Abszisse das eine Mal T , das andere Mal T_w berechnen.

Die Ausführung dieser Darstellung zeigt in beiden Fällen einen ausgezeichneten Anschluß der Beobachtungspunkte an eine Gerade (man ersieht dies auch aus Fig. 2, in der aber aus weiter unten ersichtlichen Gründen als Ordinaten die oben genannten Werte um eine additive Konstante vermehrt, eingetragen sind). Aus den Neigungen findet man

$$T_f = 1840^\circ \quad \text{und} \quad T_w = 1675^\circ \text{ abs.}$$

Bei der in Fig. 2 gewählten Darstellung sollte der Anschluß der Beobachtungspunkte an eine Gerade nicht in beiden Fällen gleich gut sein, denn entweder, man führt den Begriff „Farbtemperatur“ ein und wäre dann gezwungen, das Absorptionsvermögen darzustellen in der Form $A = A_0 e^{\frac{a}{\lambda}}$, oder man nimmt die strenge Gültigkeit der von Becker für das Absorptionsvermögen angegebenen Formel an und könnte dann nicht mehr eine konstante Farbtemperatur erwarten. Da in beiden Fällen der Anschluß an eine Gerade gut möglich ist,

so folgt, daß die Beckerschen Beobachtungen sich auch ohne Zwang in dem Wellenlängengebiet unserer Beobachtungen in der oben angegebenen Weise darstellen lassen. Die Ångströmschen Beobachtungen zeigen allerdings (vgl. unten) in den

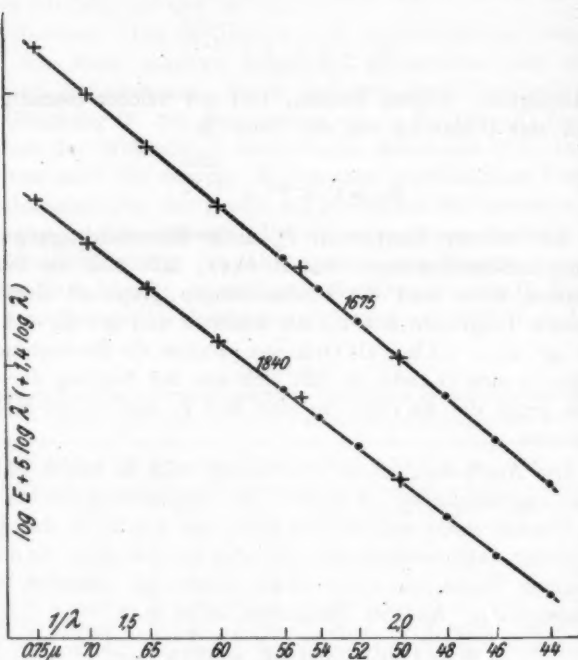


Fig. 2.

höheren Wellenlängen kleine systematische Abweichungen gegenüber Gleichung (11), so daß wir Gleichung (12) vorziehen möchten.

Was den Anschluß unserer Messungen an die früheren, insbesondere die von Ångström anbetrifft, so ist von vornherein zu vermuten, daß sich ein solcher leicht schaffen lassen muß, da die aus unseren Messungen berechneten T_1 und T_2 kaum von den oben angegebenen abweichen. Die graphische

Darstellung der Ångströmschen Beobachtungen (nicht ihrer rechnerisch ausgeglichenen Werte) in der oben angegebenen Weise zeigte uns nun in der Tat, daß sie sich durch Gerade mit der gleichen Neigung wie unsere eigenen Beobachtungen ebenso zwanglos wie mit der Ångströmschen Konstantenwahl darstellen lassen, da ihre Genauigkeit nicht sehr groß ist. Eine Verminderung unserer Ordinatenwerte um die Konstante 2,49 führte unsere Gerade in die über, die bei gleicher Neigung die Ångströmschen Beobachtungen am besten darstellt. Diese Konstante führt damit unsere Werte auch in das von Ångström gewählte absolute Maß über (cal/sec cm² in 1 m horizontalem Abstand von der Flamme). In Fig. 2 sind die Beobachtungen von Ångström und von uns in gleichen Einheiten zusammengetragen, also in einer Darstellung, in der als Abszisse $1/\lambda$, als Ordinate $\lg E_H + 5 \lg \lambda$ bzw. $\lg E_H + 6,4 \lg \lambda$ gewählt ist. Die Gleichungen (11) und (12) nehmen bei der Wahl dieser Einheiten die endgültige Form an

$$(13) \quad E_H = 0,01585 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot 1840}},$$

$$(14) \quad E_H = 0,700 \cdot \lambda^{-6,4} \cdot e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot 1676}}, \quad \lambda \text{ in } \mu.$$

Hiermit wurden nun rückwärts zum besseren Vergleich die E_H für die verschiedenen Wellenlängen berechnet und in Tab. 4

Tabelle 4.

Intensität der Hefnerlampenstrahlung $\times 10^7$				
λ_μ	ber. nach Gleichung (13)	ber. nach Gleichung (14)	beob. von Ångström	beob. von Valentiner u. Rössiger
0,75	20,5	18,97	19,5	—
0,70	13,9	13,1	12,6	—
0,65	8,61	8,27	7,9	—
0,60	4,72	4,72	4,45	—
0,56	2,62	2,62	—	2,62
0,55	2,21	2,21	2,44	—
0,54	1,88	1,88	—	1,88
0,52	1,30	1,30	—	1,32
0,50	0,88	0,86	0,88	0,88
0,48	0,55	0,54	—	0,55
0,46	0,34	0,32	—	0,32
0,44	0,199	0,192	—	0,198

neben den von uns und den von Ångström beobachteten Werten eingetragen. Sie zeigt die sehr befriedigende Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Werten. Der Übersichtlichkeit halber sind die Werte endlich auch noch in Fig. 3 graphisch dargestellt, in der als Ordinaten die E_H , als Abszissen die λ aufgetragen sind. Die ausgezogenen Kurven geben den Verlauf der Gleichungen (13) und (14) wieder, die

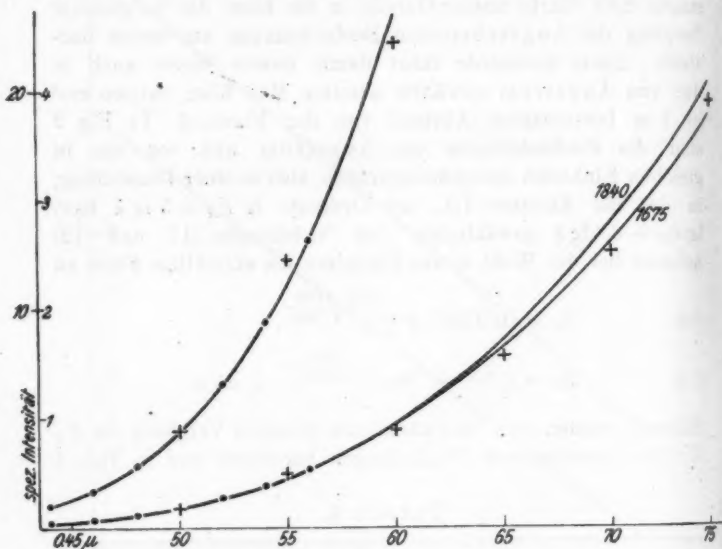


Fig. 3.

Beobachtungen von Ångström sind durch Kreuze, unsere Beobachtungen durch Punkte kenntlich gemacht. Die Beobachtungen in den Wellenlängen 0,45 bis 0,60 μ sind in Fig. 3 auch mit 5fach vergrößerten Ordinaten eingezeichnet.

Zusammenfassend möchten wir als Resultat der Untersuchung angeben:

Die Strahlung des hellsten Teils einer normalen Hefnerflamme ist im sichtbaren Gebiet durch die Beziehung gegeben:

$$E_H = \text{const.} \lambda^{-0.4} \cdot e^{-\frac{14900}{\lambda \cdot 1675}}; \quad \lambda \text{ in } \mu;$$

in ihr hat die Zahl 1675 die Bedeutung der wahren absoluten Temperatur der Hefnerflamme, wenn sich deren Absorptionsvermögen in der von Becker angegebenen Form darstellen läßt¹⁾; die Farbtemperatur wurde zu 1840° abs. bestimmt.

Ein Teil der bei dieser Untersuchung verwendeten Apparate wurde in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft zur Verfügung gestellt.

Clausthal, Januar 1925.

Bergakademie, Physikalisches Institut.

1) Die wahre Temperatur der Hefnerflamme ist mehrfach und auf verschiedene Weise bestimmt worden. Die gewonnenen Werte sind aber nicht alle ohne weiteres mit dem obigen Resultat zu vergleichen, weil zu ihrer Ableitung zum Teil Konstanten benutzt worden sind, deren Zahlenwerte in der Zwischenzeit auf Grund neuer Beobachtungen Änderungen erfahren haben. Rechnet man, so weit dies möglich, mit dem Wert 14300 als Konstante des Planckschen Gesetzes die früheren Messungen neu durch, so findet man Werte zwischen 1650° und 1715° . Die letzte Bestimmung wurde von H. Senftleben und E. Benedict, Phys. Ztschr. 19. S. 180. 1918, ausgeführt; sie ergab mit $c = 14370$ den Wert $1690^{\circ} \pm 1$ Proz.

(Eingegangen 9. Februar 1925.)

2. Berichtigung; von S. Wiesner.

Die in meiner Abhandlung „Zur Kenntnis der spezifischen Wärmen“¹⁾ angegebenen r Werte sind die Gladston-Daleschen, also bedeutet u (S. 441) die spezifische Refraktion $n - 1/d$ und nicht das spezifische Atomvolumen, welches zu der Lorentz-Lorenzschen Atomrefraktion $r_1 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{m}{d}$ führen würde. Auch diese Größe, welche wegen ihrer direkten Beziehung zur Raumerfüllung einen Anhalt zur strengen theoretischen Abteilung des Gesetzes geben kann, liefert nicht schlechte Werte, wenn man die bedeutende Spannung zwischen den extremen r_1 und Δ Werten bedenkt. Es sind der Reihe nach die Lorentz-Lorenzschen $r_1 \sqrt{\Delta}$ für

Br	Cl	Pb	Bi	Zn	S
1,51	1,5	1,51	1,61	1,48	1,58

Dabei wurden die zwei ersten r_1 -Werte direkt den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommen, die folgenden aus den in der früheren Abhandlung angegebenen Gladston-Daleschen r Werten mit Hilfe des d der Schmelze berechnet. Nur für Bi wurde das höhere $r = 39,2$ aus L. Meyers Theorien der modernen Chemie entnommen. Es zeigen aber auch die früher ausgeschlossenen Elemente untereinander eine auffallende Übereinstimmung, nämlich:

Ag	K	P	Hg	Na
0,87	0,77	0,60	0,68	0,75

Auch diese Werte deuten auf einen Grundwert des Δ hin, den man ohne weiteres durch Entfallen von Freiheitsgraden deuten kann. Die auch sonst schwer begreifliche Additivität kann ich nach Durchrechnung anderer Verbindungen nicht aufrecht erhalten.

Wien, im März 1925.

1) Ann. d. Phys. Bd. 76. S. 499. 1925.

3. Zum Termproblem der Dublettspektren, insbesondere der Röntgenspektren; von Gregor Wentzel.

§ 1. In den ersten Jahren der Bohrschen Atomtheorie sind bekanntlich zahlreiche Versuche unternommen worden, die in die Formeln für die Röntgenfrequenzen eingehenden „Abschirmungszahlen“ aus einfachen Vorstellungen über die Anordnung der Elektronen im Atom („Elektronenringe“) theoretisch zu berechnen; doch wurde die Hoffnung, in solcher Weise zu den richtigen Zahlwerten zu gelangen, später aufgegeben, als man aus den neueren Arbeiten von Bohr über das periodische System erfuhr, in wie komplizierter Weise die verschiedenen Elektronenbahnen einander durchdringen. Wohl hat man bei den *optischen* Spektren vielfach Nutzen aus dem Umstand gezogen, daß die „Elektronenschalen“ in erster Näherung durch homogene Kugeloberflächenladungen idealisiert werden können, doch ist eine Übertragung auf die *Röntgenspektren*, wo diese Näherung vermutlich viel eher zulässig ist, noch nicht versucht worden. Tatsächlich werden wir im folgenden zeigen können, daß das Mißtrauen gegen jene Idealisierung ganz ungerechtfertigt ist. Wenn wir bisher noch keine allseitig befriedigende Theorie der Röntgenterme haben, so liegt das nicht an der Unkenntnis des Atommodells bzw. der vielgenannten komplizierten Wechselwirkungen der Elektronen, sondern an der mangelnden Kenntnis der *Quantenregeln*. Auch im folgenden gelangen wir natürlich nicht ohne einen Eingriff in die Quantenvorschriften zum Ziele. Bei dem Vergleich mit der Erfahrung werden wir zwangsläufig dazu geführt, den Einfluß des Eindringens in innere Schalen im unrelativistischen Term durch *halbzahlige* Azimutalquanten k zu beschreiben, oder aber — das kommt bei unsrer Rechengenauigkeit auf dasselbe hinaus — den betreffenden Term im Phasenraum zwischen ganzzahligen k -Werten zu *mitteln*, entsprechend

einer Anregung, die W. Heisenberg¹⁾ kürzlich in der Theorie der Zeemaneffekte gegeben hat. Auf diese Weise gelingt eine Termdarstellung der Röntgenspektren, die den bekannten Gesetzen der relativistischen und Abschirmungsdubletts nicht nur qualitativ, sondern auch in den numerischen Einzelheiten gerecht wird.

Auch an den Millikanschen Ultraviolettepektren werden wir unsere Ansätze mit Erfolg prüfen. In der Tat besitzen die Alkalispektren und die ihnen verwandten Funkenspektren im Prinzip die gleiche Termdarstellung wie die Röntgenspektren; man kann einen Röntgenterm geradezu als die Energie eines einzelnen im Atom *fehlenden* Elektrons auffassen, ebenso wie einen Alkaliterm als die Energie des einzelnen *vorhandenen* Valenzelektrons. Kurz gesagt: die Terme der alkaliähnlichen und der Röntgenspektren unterscheiden sich prinzipiell nur im *Vorzeichen*.

Am Schlusse dieser Arbeit werden wir den Versuch machen, die Gesamtheit aller Alkali- und Röntgenterme als Funktion von nur *zwei* Quantenzahlen n und k darzustellen; zu diesem Zwecke müssen wir dem Azimutalquantum k auch *negative* Werte zuschreiben. Derartige Versuche müssen natürlich problematisch bleiben, solange nicht die anderen aktuellen Fragen der Spektralthorie (bezüglich der Multiplettspektren, deren Zeemaneffekte und Intensitätsverhältnisse) im Zusammenhang mit dem hier vorliegenden Problem ihre Beantwortung finden.

Um mit dem Einfachsten zu beginnen, werden wir zunächst *unrelativistisch* rechnen, was für das Verständnis der *Abschirmungsdubletts* ausreicht.

I. Die Abschirmungsdubletts.

§ 2. Im Jahre 1920 entdeckte G. Hertz²⁾, daß die beiden härteren Absorptionskanten der *L*-Serie im Moseleydiagramm parallel laufende Kurven ergaben. Er deutete diese Erscheinung dahin, daß die Abschirmungszahlen in den betreffenden Termformeln sich um ein konstantes Glied unterschieden; in der Tat folgt aus

1) W. Heisenberg, *Ztschr. f. Phys.* 26. S. 291. 1924.

2) G. Hertz, *Ztschr. f. Phys.* 3. S. 19. 1920.

$$\nu_1 = R \frac{(Z - \sigma_1)^2}{n^2}, \quad \nu_2 = R \frac{(Z - \sigma_2)^2}{n^2}, \quad \sigma_1 - \sigma_2 = \text{const.}$$

das charakteristische Gesetz:

$$\Delta\sqrt{\nu} = \sqrt{\nu_1} - \sqrt{\nu_2} = \text{const.}$$

Darauf konnte Verfasser¹⁾ zeigen, daß 2 Termpaare der *M*-Serie und 3 Paare der *N*-Serie das gleiche Gesetz befolgen, und bei einer späteren numerischen Nachprüfung²⁾ fand er, daß jene konstanten $\Delta\sqrt{\nu}/R$ -Werte ganze Vielfache von 0,58 sind. Kürzlich haben Bowen und Millikan³⁾ das Gesetz der Abschirmungsdubletts auch in den optischen Spektren aufgefunden; sie zeigten nämlich, daß beim Vorgehen in der Reihe homologer Funkspektren (z. B. Na I, Mg II, Al III usw.) die Differenzen $\sqrt{ns} - \sqrt{np}$, $\sqrt{np} - \sqrt{nd}$ sehr bald konstanten Grenzwerten zustreben (vgl. Fig. 1 u. 2, S. 808 u. 810). Voraussetzung dabei ist die richtige Zuordnung der Terme nach ihren „wahren“ Quantenzahlen *n* im Sinne von Bohrs Theorie.

Daß die Abschirmungszahlen σ von der Azimutalquantenzahl *k* abhängen, erklärt sich aus dem Eindringen der exzentrischen Elektronenbahnen in innere Schalen; je kleiner *k*, desto exzentrischer ist die Bahn, desto tiefer dringt sie ins Atominnere ein und desto geringer ist im Mittel die Abschirmung. Diese Abschirmungsunterschiede sollen im folgenden abgeschätzt werden.

§ 3. Wir idealisieren eine Elektronenschale wie erwähnt durch eine homogene Kugeloberflächenladung. Eine Liste der zu verwendenden Bezeichnungen sei vorangestellt:

e, *m*, *h*, *c* = die elementaren Konstanten,

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} = \text{Rydbergfrequenz,}$$

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = \frac{c^2}{2R h c} = \text{Wasserstoffradius,}$$

Z = effektive Kernladung *außerhalb* der Schale,

m = Hauptquantenzahl (bzw. effektive Quantenzahl) der Schale,

1) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 6. S. 84. 1921.

2) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 16. S. 46. 1923.

3) I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. 24. S. 209. 1924.

$z = 2m^2 =$ Elektronenzahl der Schale,

$\varrho \cong a_0 \frac{m^2}{Z} =$ Schalenradius,

$n, k =$ Quantenzahlen der Elektronenbahn,

$a = a_0 \frac{n^2}{Z}, \quad \varepsilon = \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}, \quad T =$ große Halbachse, Exzentrität und Umlaufzeit der Bahn,

$W = -hc\nu =$ ihre Energie,

$u =$ exzentrische Anomalie des Elektrons [$0 \leq u < 2\pi$],

$r = a(1 - \varepsilon \cos u) =$ Kernabstand des Elektrons zur Zeit:

$t = \frac{T}{2\pi}(u - \varepsilon \sin u)$ [$0 \leq t < T$],

$u_0, t_0 =$ Werte von u, t beim Durchgang des Elektrons durch die Schale [$0 \leq u_0 < \pi, \quad 0 \leq t_0 < \frac{T}{2}$].

Wir vergleichen die Energie unserer eindringenden Bahn mit der einer ungestörten Keplerellipse im Felde einer Zentralladung $Z \cdot e$. Dabei wollen wir voraussetzen, daß die Schalenladung z klein ist gegen die Kernladung Z ; dann kann man den Einfluß der Schale hinreichend genau durch ein Störungspotential beschreiben, indem nach einem bekannten Satze¹⁾ die Energiedifferenz ΔW zwischen gestörter und ungestörter Quantenbahn gleich ist dem zeitlichen Mittelwert des Störungspotentials über die ungestörte Bahn. Diese Näherung, bei der man im Energieausdruck Glieder von der Größenordnung $Rhc z^2$ vernachlässigt, ist für die Röntgenspektren völlig ausreichend, desgleichen für die Ultraviolettpektren von Millikan im Grenzfall hoher Ionisation. Wir rechnen zunächst ohne relativistische Korrekturen.

§ 4. Das Störungspotential müssen wir uns erzeugt denken durch eine homogene Flächenladung auf der Kugel vom Radius ϱ und der Gesamtstärke $-ze$ und durch eine Punktladung $+ze$ im Zentrum:

$$\begin{aligned} \Phi &= ze^2 \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{r} \right) & \text{für } 0 < r < \varrho, \\ \Phi &= 0 & \text{für } \varrho < r < \infty. \end{aligned}$$

¹⁾ Vgl. etwa A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 797.

Hiernach wird die Energieänderung:

$$\Delta W = \frac{1}{T} \int_0^T \Phi dt = \frac{ze^2}{T} \int_{-t_0}^{+t_0} \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{r} \right) dt.$$

Indem man beachtet, daß

$$\frac{dt}{r} = \frac{T du}{2\pi a},$$

erhält man:

$$\Delta W = ze^2 \left(\frac{2t_0}{T\varrho} - \frac{u_0}{\pi a} \right),$$

$$\frac{\Delta \nu}{R} = - \frac{\Delta W}{Rhc} = 2z a_0 \left(\frac{u_0}{\pi a} - \frac{2t_0}{T\varrho} \right).$$

Indem hier durch $2\sqrt{\nu/R} = 2Z/n$ dividiert wird, kommt:

$$(1) \quad \Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{z}{Z} n a_0 \left(\frac{u_0}{\pi a} - \frac{2t_0}{T\varrho} \right).$$

Dieser Ausdruck läßt sich noch umformen vermittelt der Relationen:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{\varrho} (1 - \varepsilon \cos u_0), \quad \frac{t_0}{T} = \frac{1}{2\pi} (u_0 - \varepsilon \sin u_0);$$

$$\Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{1}{\pi} \frac{z a_0}{Z \varrho} n \varepsilon (\sin u_0 - u_0 \cos u_0).$$

Die hier eingehende Zahl $z a_0 / Z \varrho$ hat für alle abgeschlossenen Atomschalen rund den Wert 2 (vgl. die Formeln in § 3), so daß man erhält:

$$(2) \quad \Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{2}{\pi} n \varepsilon (\sin u_0 - u_0 \cos u_0),$$

wo

$$(2a) \quad \cos u_0 = \frac{1}{\varepsilon} \left(1 - \frac{\varrho}{a} \right) = \frac{1 - \frac{m^2}{n^2}}{\sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}}.$$

Im Falle $u_0 \ll \pi$ (Durchgangspunkt nahe dem Perihel) kann man angenähert den Ausdruck $(\sin u_0 - u_0 \cos u_0)$ durch $\frac{1}{3} \sin^3 u_0$ ersetzen:

$$\Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{2}{3\pi} n \varepsilon \sin^3 u_0,$$

wo:

$$\sin u_0 = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\varepsilon^2 - \left(1 - \frac{\varrho}{a} \right)^2} = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{-\left(\frac{m}{n} \right)^4 + 2 \left(\frac{m}{n} \right)^2 - \left(\frac{k}{n} \right)^2}.$$

Dann folgt:

$$(3) \quad 4\sqrt{\frac{r}{R}} = \frac{2}{3\pi} \frac{n}{1 - \frac{k^2}{n^2}} \sqrt{-\left(\frac{m}{n}\right)^4 + 2\left(\frac{m}{n}\right)^2 - \left(\frac{k}{n}\right)^2}$$

Die Formel (2) läßt sich unmittelbar zur Abschätzung von Termdifferenzen verwenden, wenn von 2 Bahnen, die gleiches n aber verschiedenes k haben, nur die *eine* eindringt. Dies ist z. B. bei den Term-paaren p , d von Na I, Mg II usw. der Fall: die p -Bahnen sind Tauchbahnen, die d -Bahnen nicht (Bohr). In Fig. 1 haben wir die Differenzen $\sqrt{np} - \sqrt{nd}$ nach den empirischen Angaben von Bowen-Millikan, Paschen-Götze und Paschen¹⁾ eingetragen; die Marken am

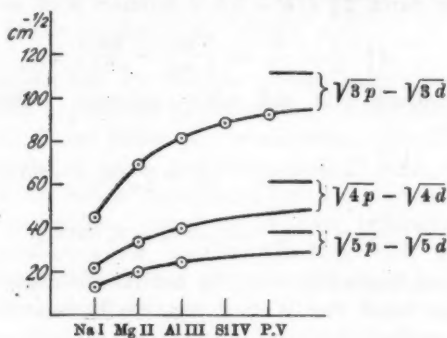


Fig. 1.

rechten Rande der Figur zeigen die nach (2) berechneten theoretischen Werte für $Z = \infty$ an. Wir müssen als wesentlich hervorheben, daß wir bei dieser Berechnung für die p -Terme $k = 3/2$ angesetzt haben; mit $k = 2$ bekommt man, wie Tab. 1 zeigt, erheblich zu kleine Werte.

Tabelle 1.

	$\sqrt{3p} - \sqrt{3d}$	$\sqrt{4p} - \sqrt{4d}$	$\sqrt{5p} - \sqrt{5d}$
Experiment:	> 100	> 50	> 30
$k = 3/2$	113	62	39
$k = 2$	57	34	22

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 71. S. 142. 1923.

Ähnlich verhält es sich mit der Differenz $\sqrt{2s} - \sqrt{2p}$ in der Reihe Li I, Be II, B III usw., wo die s -Bahn eindringt, die p -Bahn nicht. Nach Bowen und Millikan ist hier der Grenzwert von $\Delta\sqrt{\nu} = 47$, während man nach Formel (2) mit $k = \frac{1}{2}$ (für $2s$) 42, mit $k = 1$ aber 17 erhält. Wir werden im folgenden noch weitere Argumente dafür beibringen, daß die Azimantalquantenzahlen k durchweg (auch bei den Röntgenspektren) scheinbar halbzahlig sind, und bestätigen damit einen Rückschluß, den vor kurzem F. Hund¹⁾ aus ganz anderen Betrachtungen (über Größenverhältnisse von Schalen und Bahnen) gezogen hat.

§ 5. Will man zwei Terme vergleichen, deren Bahnen beide eindringen (ihre Azimutalquantenzahlen mögen sich um δk unterscheiden), so kann man zur ersten Schätzung die Differenzbildung durch Differentiation ersetzen:

$$\delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \delta k \frac{d}{dk} \Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}},$$

wo dann im Differentialquotienten für k ein mittlerer Wert \bar{k} zu nehmen ist.

Wir gehen auf Gl. (1) zurück und bemerken, daß

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_0}{dk} &= \frac{T}{2\pi} \left[\frac{du_0}{dk} (1 - \epsilon \cos u_0) - \sin u_0 \frac{d\epsilon}{dk} \right] \\ &= \frac{T}{2\pi} \left[\frac{du_0}{dk} \cdot \frac{q}{a} - \sin u_0 \frac{d\epsilon}{dk} \right] \end{aligned}$$

ist. Durch Einsetzen in (1) folgt:

$$(4) \quad \delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{1}{\pi} \frac{za_0}{Zq} \cdot n \frac{d\epsilon}{dk} \delta k \cdot \sin u_0.$$

Führt man die Differentiation von ϵ nach k aus, und drückt man za_0/Zq und $\sin u_0$ ebenso wie in § 4 aus, so folgt:

$$(5) \quad \delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = -\delta k \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\bar{k}}{n} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\bar{k}^2}{n^2}} \sqrt{-\left(\frac{m}{n}\right)^4 + 2\left(\frac{m}{n}\right)^2 - \left(\frac{\bar{k}}{n}\right)^2}.$$

Ist ϵ nicht sehr von 1 verschieden, so ist \bar{k} praktisch das arithmetische Mittel der beiden k -Werte. Das negative Vorzeichen in (5) sagt aus, daß der Term ν mit abnehmendem k wächst (tieferes Eindringen, festere Bindung).

1) F. Hund, Ztschr. f. Phys. 22. S. 405. 1924; vgl. auch Born u. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 23. S. 388. 1924.

Wir haben Gl. (5) benutzt, um den Grenzwert der Differenzen $\sqrt{n s} - \sqrt{n p}$ in der Reihe Na I, Mg II, Al III usw. zu berechnen; man vergleiche die theoretischen Marken in Fig. 2. Auch hier kommen wir nur mit *halbzahligen* k -Werten ($k = 1/2$ bzw. $3/2$, $\bar{k} = 1$) in Übereinstimmung mit der Erfahrung, bei ganzem k (1 bzw. 2, $\bar{k} = 3/2$) würden wir zu $\delta\sqrt{v}$ -Werten gelangen, die um mehr als 50 Proz. zu hoch sind. Das Eindringen der s -Bahnen in die K -Schale wurde nach Gl. (3) berücksichtigt.

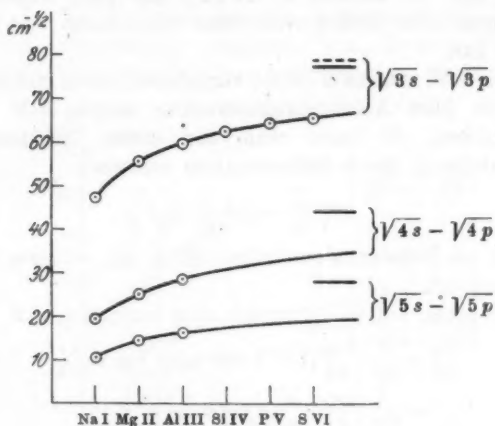


Fig. 2.

Zur Probe haben wir auch $\sqrt{3s}$ und $\sqrt{3p}$ *getrennt* nach Gl. (2) berechnet und die Differenz durch die punktierte Marke in Fig. 2 (oben rechts) angedeutet. Man sieht, daß die Differenzbildung und die Differentiation nach k praktisch zu gleichen Werten führen.

§ 6. Durchdringen die Bahnen, wie bei schweren Atomen, *mehrere* Schalen, so addieren sich natürlich deren einzelne Beiträge. Dies gilt insbesondere für die inneratomaren Bahnen (*Röntgenspektren*); hier gehört zu jedem ganzzahligen Wert von m , für welchen die Wurzel in (5) (d. i. $\epsilon \sin u_0$) einen reellen Wert hat, eine von unseren Bahnen durchsetzte Atomschale. Wie man leicht nachrechnet, sind dies im allgemeinen die Schalen $m = \bar{k}$ bis $m = n$; letztere, d. i. die Schale, der die

betrachteten n_k -Bahnen selbst angehören, ist mitzuzählen und liefert sogar den größten Beitrag zu $\delta\sqrt{v}$ (wegen $\sin u_0 = 1$). Für die innerste der betr. Schalen, welche nur noch von einer der beiden Bahnen n_k und n_{k-1} durchsetzt wird, müßte man eigentlich Gl. (2) anwenden; da aber ihr Beitrag zu $\delta\sqrt{v}$ sehr gering ist, benutzen wir auch hier ohne beträchtlichen Fehler Gl. (5). Schließlich können wir noch hinreichend genau die Summation über die (ganzzahligen) m durch eine Integration ersetzen, die dann zwischen den (positiven) Nullstellen des Radikanden zu erstrecken ist; wir möchten sogar glauben, daß dadurch dem kontinuierlichen Charakter der wirklichen mittleren Ladungsverteilung im Atom besser Rechnung getragen wird. Wir bilden also (mit $x = m/n$):

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum_m \delta\sqrt{\frac{v}{R}} &\cong \int dm \delta\sqrt{\frac{v}{R}} = \\ &= \delta k \cdot \frac{2}{\pi} \frac{\bar{k}}{1 - \frac{\bar{k}^2}{n^2}} \int dx \sqrt{-x^4 + 2x^2 - \frac{\bar{k}^2}{n^2}}. \end{aligned} \right.$$

Da sich das elliptische Integral nicht in übersichtlicher Form darstellen läßt, wollen wir uns zunächst auf den Fall $\bar{k}^2 \ll n^2$ beschränken; wir können dann im Radikanden sowie im Nenner $-\bar{k}^2/n^2$ fortlassen. Dann liefert die Integration:

$$(7) \quad \sum_m \delta\sqrt{\frac{v}{R}} = -\delta k \cdot \frac{4\sqrt{2}}{3\pi} \cdot \bar{k} = -\delta k \cdot 0,60 \cdot \bar{k}.$$

Dies ist aber, abgesehen von dem geringen Unterschied im Zahlenkoeffizienten (0,60 statt 0,58) genau das in § 2, S. 805, erwähnte Gesetz, vorausgesetzt, daß wir wie früher die k halbzahlig, bzw. ihre Mittelwerte \bar{k} ganzzahlig nehmen. Hier ist die Entscheidung zugunsten der halbzahligen k ganz eindeutig: Gl. (7) entspricht der Erfahrung, wenn für einen Term $L_{k_1 k_2}$, $M_{k_1 k_2}^{(1)}$ usw.

$$k = k_1 - \frac{1}{2}$$

gesetzt wird.

1) Nach dem Vorgang von Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 4. Aufl., bezeichnen wir die Röntgenterme mit Doppelindizes, deren erster (k_1) die sog. „Grundquantenzahl“, deren zweiter (k_2) die „Azimutalquantenzahl“ ist.

Nach unserer Auffassung gilt aber das Gesetz (7) nur asymptotisch für $\bar{k}^2 \ll n^2$. Um seinen Geltungsbereich abzugrenzen, haben wir das Integral in Gl. (6) für die in Betracht kommenden Werte \bar{k}^2/n^2 graphisch ausgewertet und die Ergebnisse zusammen mit den experimentellen Werten $\Delta\sqrt{\nu/R}$ in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

$\bar{k} = 1$	Exp.	Gl.(6)	$\bar{k} = 2$	Exp.	Gl.(6)	$\bar{k} = 3$	Exp.	Gl.(6)
$\sqrt{L_{11}} - \sqrt{L_{21}}$	0,57	0,55						
$\sqrt{M_{11}} - \sqrt{M_{21}}$	0,57	0,57	$\sqrt{M_{22}} - \sqrt{M_{32}}$	1,16	1,06			
$\sqrt{N_{11}} - \sqrt{N_{21}}$	0,56	0,58	$\sqrt{N_{22}} - \sqrt{N_{32}}$	1,12	1,10	$\sqrt{N_{32}} - \sqrt{N_{42}}$	2,5 bis 1,9	1,6
$\sqrt{O_{11}} - \sqrt{O_{21}}$	0,6	0,59	$\sqrt{O_{22}} - \sqrt{O_{32}}$	1,7	1,13			

Sieht man von den obersten N - und O -Doublets ab, deren experimentelle Werte mit größerer Unsicherheit behaftet sind, so ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment so gut, wie man bei unserer groben Rechnung nur eben verlangen kann.

§ 7. Die Einführung halber Quantenzahlen ist sicher prinzipiell wenig befriedigend. Wir sind überzeugt, daß in den endgültigen Quantenregeln keine halben Quantenzahlen vorkommen dürfen und daß das scheinbare Auftreten solcher immer darauf schließen läßt, daß in Wirklichkeit im Sinne von Heisenberg²⁾ eine Mittelung im Phasenraum zwischen ganzzahligen k -Zuständen zu erfolgen hat.

Tatsächlich können wie im vorigen überall

$$W(k - 1/2) \text{ durch } \int_{k-1}^k W(k) dk$$

ersetzen, ohne die Genauigkeit unserer Rechnungen zu ge-

1) Wir entnehmen diese aus A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 458, 459. Vgl. auch G. Wentzel, a. a. O. Die benutzten Termwerte haben bereits eine relativistische Reduktion erfahren. Diese Reduktion ist zwar nach unserer jetzigen Auffassung (vgl. II. Teil, § 11) nicht ganz exakt, dürfte aber hier ausreichend genau sein.

2) Vgl. das Zitat in § 1.

führen. Bei der Differenzbildung zweier benachbarter Terme wird nämlich einerseits:

$$(8) \quad W(k + \frac{1}{2}) - W(k - \frac{1}{2}) = \frac{\partial W}{\partial k} + \frac{1}{24} \frac{\partial^3 W}{\partial k^3} + \dots$$

andererseits:

$$(8a) \quad \int_k^{k+1} W dk - \int_{k-1}^k W dk = \frac{\partial W}{\partial k} + \frac{1}{12} \frac{\partial^3 W}{\partial k^3} + \dots$$

Wir zeigten aber in § 5 (Schlußbemerkung), daß die Differenz (8) praktisch durch $\partial W / \partial k$ ersetzt, das Glied mit $\partial^3 W / \partial k^3$ also vernachlässigt werden kann. Mit kaum geringerer Berechtigung dürfen wie aber dann auch das nur doppelt so große Glied in (8a) vernachlässigen; d. h. bei unserer Rechengenauigkeit werden (8) und (8a) identisch.

Wir glauben, aus prinzipiellen Gründen der Formulierung (8a) vor (8) den Vorzug geben zu dürfen¹⁾ und stellen

1) Tatsächlich kann man die Mittelungsvorschrift als eine konsequente Weiterentwicklung der Bohr-Sommerfeldschen Quantenvorschriften ansehen. $\frac{1}{h} \frac{\partial W}{\partial k} = \nu_{kl}$ ist die Frequenz der durch das Eindringen hervorgerufenen Periheldrehung der Bahn. Andererseits ist die Frequenzdifferenz eines Abschirmungsdubletts nach den alten Quantenvorschriften (Bohrs Korrespondenztheorem):

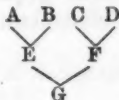
$$\frac{W(k) - W(k-1)}{h} = \frac{1}{h} \int_{k-1}^k \frac{\partial W}{\partial k} dk = \int_{k-1}^k \nu_{kl} dk = \nu(k) - \nu(k-1),$$

wo $\nu(k) = \int_0^k \nu_{kl} dk$. Nach der Auffassung von Heisenberg ist dies

nun noch nicht die richtige Quantenfrequenz; um zu dieser zu gelangen, muß man die Mittelung, durch welche man ν_{kl} in $\Delta W/h$ überführte, an den Termen $\nu(k)$, $\nu(k-1)$ nochmals wiederholen:

$$\nu_{qu} = \bar{\nu}(k) - \bar{\nu}(k-1), \quad \bar{\nu}(k) = \int_{k-1}^k \nu(k') dk' = \int_0^k \nu(k') dk' - \int_0^{k-1} \nu(k') dk'.$$

Jeder der Terme $\bar{\nu}(k)$ und $\bar{\nu}(k-1)$, aus denen sich ν_{qu} ableitet, leitet sich selbst wiederum aus je zwei Termen ab. Das Verfahren erinnert (nach einer Bemerkung von Prof. Sommerfeld) an die Verzweigung eines Stammbaumes:



deshalb im folgenden den unrelativistischen Term immer durch

$$\int_{k-1}^k W dk = \bar{W}$$

dar, wo die Integrationsgrenzen k und $k-1$ ganze Zahlen sind und W die nach der Separations- (oder Störungs-)methode berechnete Bahnenergie als Funktion der Phasenintegrale $n\hbar$ und $k\hbar$ ist. Sollte sich diese Formulierung in Zukunft nicht bewähren, so würde die im folgenden vorgeschlagene allgemeine Quantenvorschrift etwas abzuändern sein (durch Einführung halber k anstelle der Mittelung), in ihren Folgerungen aber unberührt bleiben.

II. Die relativistischen Dubletts.

§ 8. Wie bekannt, hat Sommerfeld¹⁾ 1915 gezeigt, daß sich gewisse charakteristische Frequenzdifferenzen der Röntgenspektren als relativistische Energiedifferenzen berechnen lassen, wobei nur ein einziger empirischer Parameter, die „Abschirmungszahl“, theoretisch unbestimmt blieb. Später verlor Sommerfelds Theorie an Beweiskraft, als man erkannte, daß das verschieden tiefe Eindringen der Bahnen oft einen viel größeren Einfluß auf den Termwert haben sollte als die Relativitätskorrektur. Tatsächlich kann die Methode der Quantelung durch Separation niemals zur richtigen Termformel für die Röntgenspektren führen, da sie automatisch in den unrelativistischen Term (das Hauptglied der relativistischen Entwicklung) und in die relativistischen Korrektionsglieder die gleiche Azimutalquantenzahl k einführt. Wir werden aber zeigen können, daß vermöge des in § 7 vorgeschlagenen Quantenansatzes für den unrelativistischen Term eine widerspruchsfreie relativistische Theorie der Röntgendubletts möglich wird.

§ 9. Wir denken uns eine n_k -Bahn unter Berücksichtigung des Eindringens in die gegebenen Atomschalen nach der gewöhnlichen Separationsmethode gequantelt und ihre Energie nach der relativistischen Feinstrukturkonstanten

1) A. Sommerfeld, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. 1915, S. 493f.

$$\alpha^2 = \left(\frac{2\pi e^2}{hc} \right)^2$$

entwickelt:

$$(9) \quad W(n, k) = W_0(n, k) + \alpha^2 \cdot W_1(W_0, k) + \dots$$

Wir lassen dabei W_1 als Funktion von W_0 und k (nicht n, k) stehen, so wie es sich direkt aus der radialen Quantenbedingung ergibt.¹⁾ Wir behaupten nun, daß wir zur richtigen Termdarstellung der Röntgenspektren gelangen, wenn wir in (9) gemäß § 7 $W_0(n, k)$ durch

$$(10) \quad \bar{W}_0(n, k) = \int_{k-1}^k W_0(n, k') dk' \quad ^2)$$

ersetzen. Für die im relativistischen Glied W_1 eingehende Zahl k , die wie zur Unterscheidung k_2 nennen, kann man dann mit gleicher Berechtigung die obere oder die untere Grenze des Integrals (10) wählen. Es liegt natürlich eine Willkür darin, daß wir nur W_0 , nicht W_1 mitteln; wir kommen in § 15 auf diesen Punkt zurück. Man erhält so die zusammenfassende Termformel:

$$(11) \quad \begin{cases} W(n, k_1, k_2) = \bar{W}_0(n, k_1) + \alpha^2 W_1(\bar{W}_0(n, k_1), k_2) + \dots \\ 1 \leq k_2 \leq k_1 \leq n, \quad k_2 = k_1 \text{ oder } k_1 - 1. \end{cases}$$

Zu einem bestimmten Werte von k_2 ($k_2 = k$) gehören jeweils zwei Werte von k_1 , nämlich $k_1 = k$ und $k_1 = k + 1$; für $k_1 = k$ erfolgt die Mittelung (10) zwischen $k - 1$ und k , für $k_1 = k + 1$ dagegen zwischen k und $k + 1$. Diese beiden Terme bilden zusammen ein Abschirmungsdublett; tatsächlich kommen wir bei Vernachlässigung der Relativität auf die Formeln des I. Teiles zurück:

$$(12) \quad W(n, k, k) - W(n, k + 1, k) = \bar{W}_0(n, k) - \bar{W}_0(n, k + 1) + \dots$$

1) Die radiale Quantenbedingung hat nämlich die Form (man beachte $W = W_0 + \alpha^2 W_1 + \dots$).

$$n - k = F(W, k) = F_0(W_0, k) + \alpha^2 F_1(W_0, W_1, k) + \dots$$

Durch Vergleichung der Koeffizienten von α^0 und α^2 ergibt sich:

$$W_0 = W_0(n, k), \quad W_1 = W_1(W_0, k), \dots$$

2) Bzw. durch

$$\bar{W}_0(n, k) = W_0(n, k - \frac{1}{2}).$$

Vgl. die Schlußbemerkung in § 7.

Andererseits gehören, wie schon oben gesagt, zu einem bestimmten Werte $k_1 = k$ jeweils zwei Werte k_2 , nämlich $k_2 = k$ und $k_2 = k - 1$; diese beiden Terme haben offenbar das gleiche unrelativistische Glied \bar{W}_0 und bilden daher ein rein relativistisches Dublett:

$$(13) \quad \begin{cases} W(n, k, k-1) - W(n, k, k) \\ = \alpha^2 [W_1(\bar{W}_0(n, k), k-1) - W_1(\bar{W}_0(n, k), k)] + \dots \end{cases}$$

Werden die k_1 -, k_2 -Werte durch die in (11) angegebenen Bedingungen eingeschränkt, so sieht man leicht, daß die Dubletttypen (12) und (13) im Niveauschema alternierend aufeinander folgen, so wie es durch die Erfahrung gefordert wird.

§ 10. Unsere früher entwickelte Methode zur Berechnung der Abschirmungsdubletts ordnet sich nach (12) völlig in unsere neue Quantelungsvorschrift (11) ein. In analoger Weise können wir jetzt nach Gl. (13) den Einfluß des Eindringens in innere Schalen auf die Größe der *relativistischen Dubletts* berechnen. Wir werden zeigen, daß (13) eine Voraussage der *relativistischen Abschirmungszahlen* gestattet.

Auch auf die Alkalispektren sind unsere Formeln anwendbar, wenn man k_1 mit deren „azimutaler“, k_2 mit der „inneren“ Quantenzahl identifiziert. Die Formel (13) gestattet dann die Berechnung der Dubletts ($p_1 p_2$), ($d_2 d_3$) usw. Man kann dabei auch auf eine Berechnung von \bar{W}_0 verzichten und dafür direkt den empirischen (unrelativistischen) Termwert einsetzen. Approximiert man hier noch etwas gröber, so gelangt man zu der gleichen Formel, mit der Landé¹⁾ so erfolgreich den Gang der optischen Dubletts mit der Seriennummer, dem Element usw. abgeschätzt hat.

Nach (11) und (10) ist klar, daß zu verschiedenen k_1 -Werten verschiedene Termgrößen gehören, solange nur W_0 von k abhängt, gleichviel ob diese Abhängigkeit durch Eindringen in Atomschalen oder in geringerem Maße durch Polarisierung des Atomrumpfes (Dipolfeld) hervorgerufen ist. Nur beim reinen Coulombfelde wird W_0 völlig von k unabhängig; die Abschirmungsdubletts verschwinden, und die relativistischen Dubletts treten je nach dem Werte von n zu Triplets, Quartetts usw. zusammen. Für die Spektren von H, He⁺, Li⁺⁺ usw.,

1) A. Landé, Ztschr. f. Phys. 25. S. 46. 1924.

und nur bei diesen, führt also unsere Methode automatisch auf Sommerfelds Theorie zurück.

§ 11. Zur Berechnung der Abschirmungszahlen in den relativistischen Dubletts werden wir das Atommodell in gleicher Weise idealisieren wie im I. Teil: durch einen Kern und eine Reihe konzentrischer homogen mit negativer Ladung belegter Kugeloberflächen. Bei dieser Idealisierung (Kugelsymmetrie) ergibt sich aber — darauf möchten wir gleich hier hinweisen — eine prinzipielle Schwierigkeit für den Fall $k_2 = n$ („Kreisbahnen“). Nach unserer Vorschrift berechnen wir ja im Prinzip das Relativitätsglied $W_1(\bar{W}_0, k_2)$ mit einer Bahn \bar{n}_{k_2} , deren Achsenverhältnis $\bar{n}/k_2 < n/k_2$ ist.¹⁾ Diese Bahn ist aber im Falle $k = n$ ($\bar{n}/k < 1$) gar nicht konstruierbar; W_1 wird imaginär. Es ist aber auch von vornherein klar, daß für diese im Wasserstoff-Grenzfall kreisförmigen Bahnen unser idealisiertes Atommodell nicht ausreichend ist, weil hier von „Eindringen“ gar keine Rede sein kann. Wir müssen also vorderhand auf die Berechnung der Terme $n = k_2$ (L_{22}, M_{33} usw., $2p_3, 3d_3$ usw.) verzichten.

Wir setzen zunächst den Fall, daß die Bahn nur eine einzige Schale durchdringt. Dann können wir mit W_1 genau so verfahren, wie im I. Teil mit W_0 : wir können nach Potenzen von z/Z entwickeln und die Glieder mit $(z/Z)^3$ vernachlässigen.²⁾ Das Hauptglied der Entwicklung ($z = 0$) kennen wir bereits aus der Theorie von Sommerfeld. Wir setzen an:

$$(14) \begin{cases} -W_1(\bar{W}_0(n, k), k) = R h c \left[\frac{Z^4}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + \gamma z Z^3 + \dots \right] \\ -W_1(\bar{W}_0(n, k), k-1) = R h c \left[\frac{Z^4}{n^4} \left(\frac{n}{k-1} - \frac{3}{4} \right) + \gamma' z Z^3 + \dots \right] \end{cases}$$

Nach (13) wird also die relativistische Dublettdifferenz:

$$(15) \quad \frac{\Delta\nu}{R} = -\frac{\Delta W}{R h c} = \alpha^2 \left[\frac{Z^4}{n^3 k(k-1)} + (\gamma' - \gamma) z Z^3 + \dots \right].$$

Dies vergleichen wir mit der üblichen halbempirischen Formel³⁾

$$(16) \quad \frac{\Delta\nu}{R} = \alpha^2 \frac{(Z + x - s)^4}{n^3 k(k-1)} = \alpha^2 \left[\frac{Z^4}{n^3 k(k-1)} + \frac{4(x-s)Z^3}{n^3 k(k-1)} + \dots \right]$$

1) Man definiert: $\bar{W}_0 = -R h c Z^2 / \bar{n}^2$; dann sieht man leicht ein, daß stets $\bar{n} < n$.

2) Vgl. § 3. Die dort angewandte Störungsmethode kommt gerade auf die Vernachlässigung von $(x/Z)^3$ heraus.

3) Man beachte, daß bei uns (vgl. § 3) Z die effektive Kernladung am Orte des Aphels, die wahre Kernladung also gleich $Z + x$ ist.

Durch Gleichsetzung der Koeffizienten von Z^3 in (15) und (16) erhält man den theoretischen Wert der „Abschirmungszahl“ s :

$$(17) \quad s = z \left[1 - \frac{n^3 k(k-1)}{4} (\gamma' - \gamma) \right].$$

Es kommt also alles darauf an, die Koeffizienten γ, γ' in (14) als Funktionen der Quantenzahlen zu bestimmen.

Durchdringt die Bahn mehrere Schalen, so addieren sich deren Beiträge zu s wiederum in erster Näherung. Für Schalen, die noch innerhalb des Perihels liegen, gilt (14) mit $\gamma = \gamma' = 0$; äußere Schalen haben überhaupt keinen Einfluß auf die Dublettgröße. Mit den früheren Bezeichnungen können wir also allgemein schreiben:

$$(17a) \quad s = \sum_{n=1}^n z \left[1 - \frac{n^3 k(k-1)}{4} (\gamma' - \gamma) \right].$$

§ 12. Die Quantelung der in eine Schale eindringenden Bahn unter Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit ist ausgeführt in einem Artikel von A. Sommerfeld und dem Verf. im VI. Bande des Marxschen „Handbuches der Radiologie“, S. 218 ff. Die radiale Quantenbedingung für die n_k -Bahn lautet [dasselbst, Gl. (39)]:

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{(n-k)h}{2} &= \frac{B_1}{\sqrt{-A_1}} \cdot \left[\pi - \arccos \frac{B_1 + A_1 \varrho}{\sqrt{B_1^2 - A_1 C_1}} \right] \\ &\quad - \sqrt{-C_1} \arccos \frac{B_1 + C_1 \varrho}{\sqrt{B_1^2 - A_1 C_1}} \\ &\quad + \frac{B_2}{\sqrt{-A_1}} \cdot \arccos \frac{B_2 + A_2 \varrho}{\sqrt{B_2^2 - A_2 C_2}} \\ &\quad - \sqrt{-C_2} \left[\pi - \arccos \frac{B_2 + C_2 \varrho}{\sqrt{B_2^2 - A_2 C_2}} \right]. \end{aligned} \right.$$

Hier sind die \arccos immer positiv und $< \pi$ zu nehmen. Die Größen A_i, B_i, C_i haben folgende Bedeutung:

$$\begin{aligned} A_1 &= 2mW + \frac{W^2}{c^2}, & A_2 &= 2m \left(W - \frac{e^2 z}{\varrho} \right) + \frac{1}{c^2} \left(W - \frac{e^2 z}{\varrho} \right)^2, \\ B_1 &= m e^2 Z \left(1 + \frac{W}{m c^2} \right), & B_2 &= m e^2 (Z + z) \left(1 + \frac{1}{m c^2} \left(W - \frac{e^2 z}{\varrho} \right) \right), \\ C_1 &= -\frac{k^3 h^3}{4\pi^2} \left(1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{k^2} \right), & C_2 &= -\frac{k^3 h^3}{4\pi^2} \left(1 - \frac{\alpha^2 (Z + z)^2}{k^2} \right). \end{aligned}$$

Wir haben jetzt die Gl. (18) nach α^2 zu entwickeln und schreiben zu diesem Zwecke:

$$A_i = A_{i0} + \alpha^2 a_i + \dots, \quad B_i = B_{i0} + \alpha^2 b_i + \dots, \\ C_i = C_{i0} + \alpha^2 c_i + \dots \quad (i = 1, 2),$$

wo

$$\begin{aligned} A_{10} &= 2m W_0, & A_{20} &= 2m \left(W_0 - \frac{e^2 z}{\varrho} \right), \\ B_{10} &= m e^2 Z, & B_{20} &= m e^2 (Z + z), \\ C_{10} &= -\frac{k^2 h^2}{4\pi^2}, & C_{20} &= -\frac{k^2 h^2}{4\pi^2}, \\ a_1 &= m \left(2W_1 + \frac{W_0^2}{2R h c} \right), & a_2 &= m \left(2W_1 + \frac{\left(W_0 - \frac{e^2 z}{\varrho} \right)^2}{2R h c} \right), \\ b_1 &= m e^2 Z \cdot \frac{W_0}{2R h c}, & b_2 &= m e^2 (Z + z) \cdot \frac{W_0 - \frac{e^2 z}{\varrho}}{2R h c}, \\ c_1 &= \frac{h^2 Z^2}{4\pi^2}, & c_2 &= \frac{h^2 (Z + z)^2}{4\pi^2}. \end{aligned}$$

Setzt man zunächst in (18) $\alpha^2 = 0$, so erhält man eine Bestimmungsgleichung für W_0 . Durch Entwickeln nach Potenzen von z/Z kann man sich überzeugen, daß hierbei W_0 im Grenzfalle $z \ll Z$ in Übereinstimmung mit unseren früheren Rechnungen [Gl. (2)] herauskommt:

$$(19) \quad \sqrt{-\frac{W_0}{R h c}} = \frac{Z}{n} + \Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z}{n} + \frac{2}{\pi} n s (\sin_0 - u_0 \cos u_0).$$

Die Bestimmungsgleichung für W_1 erhält man, indem man (18) nach α^2 differenziert und dann $\alpha^2 = 0$ setzt:

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} 0 &= \left(\frac{b_1}{\sqrt{-A_{10}}} + \frac{B_{10} a_1}{2 \sqrt{-A_{10}^3}} \right) \left[\pi - \arccos \frac{B_{10} + A_{10} \varrho}{\sqrt{B_{10}^2 - A_{10} C_{10}}} \right] \\ &\quad + \frac{c_1}{2 \sqrt{-C_{10}}} \arccos \frac{B_{10} + \frac{C_{10}}{\varrho}}{\sqrt{B_{10}^2 - A_{10} C_{10}}} \\ &\quad + \left(\frac{b_2}{\sqrt{-A_{20}}} + \frac{B_{20} a_2}{2 \sqrt{-A_{20}^3}} \right) \cdot \arccos \frac{B_{20} + A_{20} \varrho}{\sqrt{B_{20}^2 - A_{20} C_{20}}} \\ &\quad + \frac{c_2}{2 \sqrt{-C_{20}}} \cdot \left[\pi - \arccos \frac{B_{20} + \frac{C_{20}}{\varrho}}{\sqrt{B_{20}^2 - A_{20} C_{20}}} \right] \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{A_{10} \varrho^2 + 2 B_{10} \varrho + C_{10}}} \left[\varrho \cdot \left(b_1 - a_1 \frac{B_{10}}{A_{10}} \right) + \frac{1}{2} \left(c_1 - a_1 \frac{C_{10}}{A_{10}} \right) \right. \\ &\quad \left. - \varrho \left(b_2 - a_2 \frac{B_{20}}{A_{20}} \right) - \frac{1}{2} \left(c_2 - a_2 \frac{C_{20}}{A_{20}} \right) \right]. \end{aligned} \right.$$

Hier ist nun wiederum nach Potenzen von z/Z zu entwickeln. Für $z = 0$ wird Gl. (20) natürlich durch das erste Glied des Ansatzes (14) befriedigt, da dann auch $W_0 = -RhcZ^2/n^2$ ist. Der Koeffizient von z^1 liefert darauf die gesuchte Bestimmungsgleichung für die in (14) vorkommende Unbekannte γ bzw. γ' . Benutzt man für W_0 in dieser Näherung Gl. (19), so lautet das Ergebnis der etwas umständlichen Rechnung:

$$(21) \quad \begin{cases} \gamma \cdot n^3 = \frac{3}{\pi} \left(\frac{n}{k} - 1 \right) \cdot \frac{2}{\pi} n \varepsilon (\sin u_0 - u_0 \cos u_0) + \frac{D_k}{\pi} \\ \gamma' \cdot n^3 = \frac{3}{\pi} \left(\frac{n}{k-1} - 1 \right) \cdot \frac{2}{\pi} n \varepsilon (\sin u_0 - u_0 \cos u_0) + \frac{D_{k-1}}{\pi} \end{cases}$$

Hier deutet die Überstreichung die auszuführende Mittelung zwischen $k-1$ und k an; D_k ist eine Funktion von \bar{W}_0 , k und ρ , die, wenn man wie früher $\rho/a = m^2/n^2$ setzt, in unserer Näherung folgende Form annimmt:

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} D_k &= \left[\frac{3n}{m^2} \left(\frac{n}{k} - 1 \right) - \frac{1}{k} \right] \cdot \arccos \frac{1 - \frac{m^2}{n^2}}{\sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}} \\ &+ \frac{2}{k} \cdot \arccos \frac{\frac{k^2}{m^2} - 1}{\sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}} - \frac{1}{\sqrt{-\frac{m^4}{n^2} + 2m^2 - k^2}} \cdot \\ &\left\{ \frac{1 - \frac{k^2}{m^2}}{1 - \frac{n^2}{m^2}} \left[\frac{n}{k} \left(1 - \frac{m^2}{n^2} \right) + \left(\frac{m^2}{k^2} - 1 \right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{2n}{k} - 1 \right) \left(\frac{k^2}{m^2} + \frac{m^2}{n^2} \right) - \frac{m^2}{k^2} + 5 \frac{n}{k} - 2 \right\} \end{aligned} \right.$$

Führt man (21) in (17a) ein und setzt schließlich $z = 2m^2$, so erhält man als Wert der Abschirmungszahl des Dubletts ($k_2 = k$, $k-1$):

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} s &= \sum_{n=1}^{\infty} \left[2m^2 - \frac{3}{2\pi} n^2 \varepsilon (\sin u_0 - u_0 \cos u_0) \right. \\ &\quad \left. - \frac{m^2 k (k-1)}{2\pi} (D_{k-1} - D_k) \right]. \end{aligned} \right.$$

Die Mittelung des Ausdrucks $\varepsilon (\sin u_0 - u_0 \cos u_0)$ zwischen $k-1$ und k wird hier ausreichend genau dadurch bewerkstelligt, daß man denselben für $k - 1/3$ bildet [vgl. (2a)].

§ 13. Zur Prüfung unserer Formeln an der Erfahrung stehen uns, da die Terme $k_2 = n$ ausscheiden (vgl. § 10), nur

die Dubletts ($M_{22} M_{21}$), ($N_{33} N_{21}$) und ($N_{33} N_{32}$) zur Verfügung. Die numerischen Werte der einzelnen Glieder in (23) haben wir für die in Betracht kommenden Terme in Tab. 3 und 4 zusammengestellt. Die daraus berechneten Zahlen s sind mit den empirisch ermittelten¹⁾ in Tab. 5 verglichen; die Übereinstimmung ist wiederum sehr befriedigend. Damit ist zum ersten Male eine theoretische Berechnung von Abschirmungszahlen gelungen, die den Erfahrungstatsachen gerecht wird. *Die relativistischen Dubletts sind ebenso wie die Abschirmungsdubletts ohne jeden willkürlichen Parameter als Funktion der ganzen Zahlen n, k, m allein dargestellt.*

Bei den Dubletts ($M_{22} M_{21}$), ($N_{33} N_{21}$), deren empirische s -Werte einigermaßen zuverlässig sind, liegen die berechneten Werte allerdings etwas oberhalb der Fehlergrenze; dies ist mit Sicherheit darauf zurückzuführen, daß die von uns gebrauchten Werte der Schalenradien ($\rho = a_0 m^2/Z$) zu klein sind. Letzteres erhellt insbesondere daraus, daß der mittlere Kernabstand in einer Ellipsenbahn nicht gleich a , sondern gleich $a(1 + \frac{1}{2}\epsilon^2)$ ist; die mittleren Radien der L - und M -Schale, insbesondere aber der an stark exzentrischen Bahnen reichen N -Schale, werden also in Wirklichkeit größer sein als wir annahmen, was eine Verringerung der Abschirmungszahlen zur Folge hat. Aus dem gleichen Grunde brauchen wir *nicht* damit zu rechnen, daß die M -Bahnen in die N -Schale, die N -Bahnen in die O -Schale eindringen, was eigentlich bei dem Ansatz $\rho = a_0 m^2/Z$ der Fall sein würde.

Tabelle 3.

Werte von $\frac{3}{2\pi} n^2 s (\sin u_0 - u_0 \cos u_0)$

m	$n = 3$	$n = 4$	
	$k = \frac{3}{2}$	$k = \frac{3}{2}$	$k = \frac{5}{2}$
1	—	—	—
2	0,77	0,56	—
3	3,72	2,64	1,68
4	—	7,08	5,96
\sum_m	4,49	10,28	7,64

¹⁾ Vgl. A. Sommerfeld u. G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 7. S. 86, 1921 und G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 16. S. 46, 1923. Wir haben die

Tabelle 4.

Werte von $\frac{1}{\pi} m^2 D_k$

m	$n = 3$		$n = 4$		
	$k = 1$	$k = 2$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$
1	0,67	—	0,67	—	—
2	5,28	1,20	5,29	1,28	—
3	14,01	4,84	13,93	4,85	1,74
4	—	—	26,85	10,55	5,07
\sum_m	19,96	6,04	46,74	16,68	6,81

Tabelle 5.

	(M_{22}, M_{21})	(N_{22}, N_{21})	(N_{33}, N_{32})
n	3	4	4
k	2	2	3
s (exp.)	$8,4 \pm 0,2$	$17,0 \pm 0,8$	$24,2 \pm 2,5$
s (theor.)	9,6	19,7	22,8

Eine weitere Prüfungsmöglichkeit bieten uns wieder die Bowen-Millikanschen Ultraviolettpektren. Diese Verfasser identifizieren die Dubletts $(3p_2, 3p_1)$, $(4p_2, 4p_1)$ und $(4d_3, 4d_1)$ völlig mit unseren oben berechneten Röntgendubletts (M_{22}, M_{21}) , (N_{22}, N_{21}) und (N_{33}, N_{32}) und berechnen auch deren Abschirmungszahlen s nach der Sommerfeldschen Formel (16). Fig. 3 stellt diese s -Werte für die Dubletts $3p$ und $4p$ der N-homologen Spektren graphisch dar. Modellmäßig besteht hier gegenüber den Röntgenspektren nur der Unterschied, daß die M - und N -Schale fehlen, die Summation in (23) also nur über die Schalen K und L ($m = 1$ und 2) zu erstrecken ist. Die so berechneten s -Werte sind durch die Marken unten rechts in der Figur angedeutet. Wie man sieht, streben die empirischen Kurven wieder sehr gut gegen die theoretischen Asymptoten. Die d -Bahnen dringen nicht in die L -Schale ein

Mittelwerte von s neu berechnet und in Tab. 5 mit ihrem (aus den Schwankungen berechneten) wahrscheinlichen Fehler angegeben.

1) Merkwürdigerweise ergibt sich D_k als nahezu von n unabhängig, was aus (22) kaum direkt entnommen werden kann. Auch gilt immer näherungsweise: $\frac{k(k-1)}{2\pi} (D_{k-1} - D_k) = 1$. (Anm. bei der Korrektur.)

und eignen sich daher nicht zur Prüfung unserer Ansätze. Bei anderen Elementen sind die betreffenden Terme nicht ausreichend in die höheren Funkenspektren verfolgt.

§ 14. Da unsere Formeln die *Termdifferenzen* der Röntgenspektren so zutreffend wiedergeben, liegt es nahe zu versuchen, ob man nicht auch die *absoluten Termgrößen* mittels der Formeln (11), (14), (19), (21), (22) exakt vorausberechnen kann. Hier ist aber zu beachten, daß die Termgrößen selbst noch durch die „äußere Abschirmung“ beeinflusst werden, die wir bisher nicht berücksichtigt haben, weil sie sich bei der

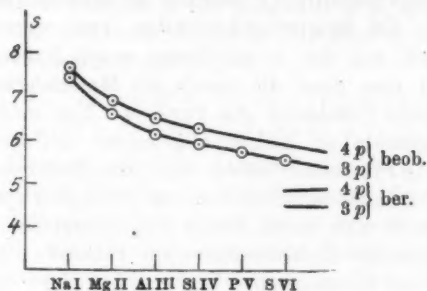


Fig. 3.

Differenzbildung immer weghebt. Dieser Einfluß besteht darin, daß auf der rechten Seite in (11) noch das (konstante) Potential der außerhalb des Bahn-Aphels liegenden Schalen auf das Elektron hinzukommt. Es zeigt sich, daß die Radien der äußeren Schalen nicht scharf genug zu definieren sind, um über den allgemeinen Gang der äußeren Abschirmung¹⁾ hinaus eine genauere Termberechnung zu ermöglichen.

III. Bemerkungen zum Problem der Quantenvorschriften.

§ 15. Nach den numerischen Erfolgen der in § 9 formulierten Quantelungsvorschrift wird man sich fragen, welches der tiefere Sinn dieser Vorschrift ist und in welcher Weise sich dieselbe zur Anwendung auf andere Probleme verallgemeinern läßt. Natürlich sind wir dabei zunächst auf Mutmaßungen angewiesen.

1) Vgl. N. Bohr u. D. Coster, Ztschr. f. Phys. 12. S. 342, 1923.

Auf den ersten Blick scheint es befremdend, daß in unserer Vorschrift (11) die Mittelbildung zwischen $k - 1$ und k nicht an der Gesamtenergie, sondern nur an dem unrelativistischen Term W_0 auszuführen ist. Empirisch kann kein Zweifel bestehen, daß die Mittelung so und nicht anders zu erfolgen hat; denn würde man etwa auch im relativistischen Gliede W_1 zwischen $k - 1$ und k mitteln, so würde man falsche Zahlenkoeffizienten in den relativistischen Dublettformeln erhalten, und es dürfte auch schwer sein, den charakteristischen Wechsel zwischen Abschirmungs- und relativistischen Dubletts zu erklären. Die Vorschrift (11) erinnert an Bohrs Verfahren zur Berechnung der Relativitätskorrektur: erst rechnet man unrelativistisch; mit der so erhaltenen ersten Näherung \bar{W}_0 berücksichtigt man dann die durch die Massenveränderlichkeit hervorgerufene Präzession des Perihels. Nur muß man hier — im Gegensatz zu Bohrs allgemeiner Auffassung — die relativistische Präzession von der durch das Eindringen (bzw. das Dipolfeld) veranlaßten Periheldrehung prinzipiell unterscheiden.

Inwieweit man einem durch (11) definierten *Atomzustand* einen bestimmten *Elektronenbahntypus* zuordnen und sich von demselben ein kinematisches Bild machen darf, möge dahingestellt bleiben. Wir möchten glauben, daß alle Modellvorstellungen nur einen korrespondenzmäßigen Sinn haben, ähnlich wie die Vorstellung der harmonischen Oszillatoren, durch welche man sich die monochromatischen Sprungfrequenzen klassisch emittiert denken kann. So gute Dienste uns auch die einfachen Vorstellungen der Bahnen und Schalen bei der Rechnung geleistet haben, so dürfen wir sie doch nicht zu wörtlich nehmen.

§ 16. Im Grunde genommen enthält die Vorschrift (11) drei verschiedene Quantenzahlen n , k_1 , k_2 , während die Bahn selbst (soweit man noch von einer solchen sprechen kann) durch zwei Quantenzahlen n , k bestimmt ist. Es fragt sich, ob nicht etwa die Termgröße als Funktion dieser zwei Quantenzahlen allein dargestellt werden kann. Dies gelingt in der Tat, wenn man die Beschränkung der Zahlen k auf positive Werte fallen läßt.¹⁾ Statt (11) kann man auch schreiben:

1) Ein negatives k kann man sich dadurch entstanden denken, daß bei der Bildung des Phasenintegrals $k h = \int p_\varphi d\varphi$ die Bahnkurve in verkehrter Zeitfolge durchlaufen wird.

$$(11a) \quad \left\{ \begin{array}{l} W(n, k) = \bar{W}_0(n, k) + \alpha^2 W_1(\bar{W}_0(n, k), k) + \dots \\ -n \leq k-1 < k \leq n, \quad k \neq 0. \end{array} \right.$$

Daß diese Formulierung mit (11) völlig identisch ist, sieht man folgendermaßen ein. Da in die radiale Quantenbedingung (28) k nur quadratisch eingeht, können W_0 und W_1 nur von $|k|$ abhängen¹⁾:

$$W_0(n, -k) = W_0(n, k), \quad W_1(W_0, -k) = W_1(W_0, k).$$

Aus (10) folgt also:

$$\bar{W}_0(n, -k) = \bar{W}_0(n, k+1).$$

Nun geht für *positives* k der Ausdruck $W(n, k)$ (11 a) unmittelbar in den Ausdruck $W(n, k, k)$ (11) über ($k_1 = k_2 = k$). Bei *negativem* k dagegen ergibt (11 a):

$$\begin{aligned} W(n, k) &= \bar{W}_0(n, -|k|) + \alpha^2 W_1(\bar{W}_0(n, -|k|), -|k|) + \dots \\ &= \bar{W}_0(n, |k|+1) + \alpha^2 W_1(\bar{W}_0(n, |k|+1), |k|) + \dots \end{aligned}$$

und dies ist identisch mit dem Ausdruck (11) für $k_2 = k_1 - 1 = |k|$. Mit anderen Worten: die von Bohr und Coster²⁾ als „normal“ bezeichneten Terme $k_2 = k_1$ haben bei uns *positives* k , die nach Bohr und Coster „anormalen“ Terme $k_2 = k_1 - 1$ dagegen *negatives* k . Bei der Bildung der Termdifferenzen wird nach (11 a) einerseits:

$$(12a) \quad W(n, +k) - W(n, -k) = \bar{W}_0(n, k) - \bar{W}_0(n, k+1) + \dots$$

ein Abschirmungsdublett [vgl. (12)], andererseits

$$(13a) \quad \left\{ \begin{array}{l} W(n, -k+1) - W(n, k) \\ = \alpha^2 [W_1(\bar{W}_0(n, k), k-1) - W_1(\bar{W}_0(n, k), k)] + \dots \end{array} \right.$$

ein relativistisches Dublett [vgl. (13)]. Da die Mittelungsgrenzen $k-1$ und k zwischen $-n$ und $+n$ liegen müssen und außerdem der Wert $k=0$ wegen Divergenz des relativistischen Termes ausfällt [vgl. 11 a)], bleiben noch genau $2n-1$ verschiedene k -Werte übrig, welche exakt den wirklichen Röntgentermen entsprechen. Z. B. haben die N -Terme ($n=4$)

N_{11}	N_{21}	N_{22}	N_{32}	N_{33}	N_{43}	$N_{44} \dots$
$4s$	$4p_1$	$4p_2$	$4d_2$	$4d_3$	$4f_3$	$4f_4 \dots$

1) Nach der Bedeutung der Wurzel-Vorzeichen in (18) ist die Hauptquantenzahl hier als $n = |k| + |n'|$ zu definieren!

2) N. Bohr u. D. Coster, Ztschr. f. Phys. 12, S. 342, 1923; vgl. insbesondere S. 365.

bzw. die k -Werte:

$$+1 \quad -1 \quad +2 \quad -2 \quad +3 \quad -3 \quad +4 \dots$$

Hier deuten die unteren Klammern nach (12a) die Abschirmungsdoublets, die oberen nach (13a) die relativistischen Doublets an. Genau analog verhält es sich in den übrigen Schalen.

Wir sehen also in der Tat, daß die Formulierungen (11) und (11a) in ihren Folgerungen völlig übereinstimmen. Welche von beiden richtig, d. h. verallgemeinerungsfähig ist, muß die Zukunft lehren.

§ 17. Zur Prüfung der Verallgemeinerungsfähigkeit bietet sich als nächstliegendes Problem das der *Alkali-Zeemaneffekte*. In dieser Hinsicht scheint uns bemerkenswert, daß sich die Landéschen Aufspaltungsfaktoren g der Alkalien als Funktion der im vorigen Paragraphen vorgeschlagenen (positiven und negativen) Quantenzahl k allein darstellen lassen, während bei Landé sowohl k_1 (bzw. k) als k_2 (bzw. j) eingeht. Es wird nämlich einfach

$$(24) \quad g = \frac{k}{k - 1/2} = \frac{k}{k}.$$

Diese Formel gibt, wie Tab. 6 zeigt,

Tabelle 6.

	s	p_1	p_2	d_1	d_2
k	1	-1	2	-2	3
g	2	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{8}{5}$

die bekannten g -Werte in einfachster Weise wieder.

Man kann sich die Entstehung des Faktors (24) im Rahmen der Vorschrift (11a) etwa folgendermaßen denken. Bei Anwesenheit des Magnetfeldes tritt in Gl. (9) rechterhand noch die magnetische Energie

$$(25) \quad W_m = k \cos \vartheta \cdot \nu h$$

hinzu; hier bedeutet ν die (normale) Larmorfrequenz und ϑ den Neigungswinkel des Impulsmomentes k gegen die Feldrichtung. Letzterer ist, wegen der auszuführenden Mittelung über k , nicht von vornherein angebar. Beim normalen Zeemaneffekt ist bekanntlich

$$\cos \vartheta = \frac{m}{k},$$

wo die magnetische Quantenzahl m ganzzahlig zu nehmen ist. Setzen wir hier

$$(26) \quad \cos \vartheta = \frac{\bar{m}}{\bar{k}},$$

wo sowohl \bar{m} als \bar{k} halbzahlige Mittelwerte sind, so erhalten wir mit (25) die richtige magnetische Aufspaltung:

$$(27) \quad W_m = \bar{m} \cdot \frac{k}{\bar{k}} \cdot \vartheta h = \bar{m} \cdot g \cdot \vartheta h.$$

Die Zahl der Zeemankomponenten ergibt sich zu $2|k|$.¹⁾ Natürlich ist diese Überlegung willkürlich und provisorisch; wir wollen damit nur andeuten, daß man wahrscheinlich, auch ohne der Edelgasschale ein magnetisches Moment zuzuschreiben, zu einer konsequenten Theorie der anomalen Zeemaneffekte wird gelangen können.

§ 18. Obwohl es uns somit gelungen ist, alle Termgrößen der Alkalien als Funktionen von n und k allein darzustellen, so sprechen doch die charakteristischen Intensitätsregeln, insbesondere die Auswahlregeln dafür, daß den Quantenzahlen k_1 , k_2 eine gesonderte physikalische (vielleicht auch nur korrespondenzmäßige) Bedeutung zukommt. Nächste dem Intensitätsproblem scheint uns die brennendste Frage die, wie sich die Triplet- und allgemein die Multiplett-Strukturen der übrigen Elemente relativistisch deuten lassen. Daß die Intervallgrößen derselben qualitativ der relativistischen Formel folgen, ist von Landé²⁾ gezeigt worden; wie aber die charakteristischen Intervallverhältnisse (2:1 in den p -Triplets, 3:2 in den d -Triplets usw.) relativistisch herauskommen könnten, ist aus der Relativitätsformel für das H -Atom und die Alkalien durchaus nicht zu ersehen. Zur Termdarstellung der Alkalispektren gelangten wir ausgehend von der relativistischen Wasserstoff-Formel, unter Berücksichtigung des hinzutretenden Edelgasrumpfes. Ähnlich wird eine Theorie der Erdalkali-Spektren auf der noch unbekannten relativistischen Termformel des Helium-Spektrums aufgebaut werden müssen.

1) Dieselbe Zahl ist (nach E. C. Stoner) maßgebend für die Häufigkeit, mit welcher der Term in der abgeschlossenen Schale realisiert ist.

2) Vgl. das Zitat auf S. 816.

Zusammenfassung.

Man gelangt zu einer vollständigen Termdarstellung der Röntgenspektren, sowie der Alkalispektren, wenn man die Energie einer n_k -Bahn mit Rücksicht auf die Relativität und das Eindringen in innere Schalen nach der Separationsmethode berechnet, dieselbe nach der relativistischen Feinstrukturkonstante α^2 entwickelt und das (unrelativistische) Hauptglied, ähnlich wie in einem Vorschlag von Heisenberg, zwischen $k - 1$ und k mittelt.

Besonders einfach gestaltet sich die Rechnung im Fall der Röntgenspektren und der Millikanschen Ultraviolett-spektren unter der Annahme

Schalenladung \ll Kernladung.

Man erhält die Größe der Abschirmungsdubletts (Teil I) und die Abschirmungszahlen der relativistischen Dubletts (Teil II) in ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Erfahrung. Insbesondere ergibt sich in der Näherung $k^2 \ll n^2$ das Gesetz der Abschirmungsdubletts:

$$\Delta \sqrt{\nu/R} = 0,6 \cdot \text{ganze Zahl.}$$

Von prinzipieller Bedeutung scheint uns der Umstand, daß sich alle Alkali- bzw. Röntgenterme als Funktion nur zweier Quantenzahlen n und k darstellen lassen, wenn man für k auch *negative* Werte zuläßt (Teil III). Im Grenzfalle des H -Atoms führt unsere Methode automatisch auf Sommerfelds Feinstrukturtheorie zurück.

München, Institut f. theoretische Physik,
Februar 1925.

(Eingegangen 23. Februar 1925.)

3. *Elektronenreflexion in Gasen.* *(Untersuchung von Wasserstoff);* *von H. Baerwald.*

I. Einleitung, Versuchsanordnung, Methodik.

1. *Einleitung.* Während oberhalb der Anregungsgrenze die potentielle Energie des Atoms und Moleküls beim Zusammenstoß mit einem Elektron — vom Wirkungsgrad der Ausbeute sei abgesehen — vermehrt wird, liegt unterhalb der Anregungsgrenze der Fall komplizierter. Nach heutiger Kenntnis darf allgemein gesagt werden, daß bei den im Sinne des Elektronenschalenbaues elektrisch „neutralen“ Atomen der Edelgase und bei den elektropositiven Atomen der Metalle echte Reflexion ohne Energieverlust, bei elektronegativen Atomen bzw. Molekülen dagegen zunächst eine Adsorption des Elektrons durch das Atom oder Molekül, also ein Verlust an potentieller Energie des Atoms oder Moleküls stattfindet, dem dann beim Wiederfreiwerden des Elektrons ein Verlust an kinetischer Energie des Elektrons nachfolgt. Hierbei braucht noch nicht an unechte Reflexion, d. h. an eine im Augenblick des Stoßes eintretende Bindung des Elektrons durch das Atom und eine darauffolgende Loslösung gedacht werden. Es genügt, den Stoßvorgang als Durchquerungswirkung der äußersten Wirkungssphäre des Atoms oder Moleküls anzunehmen.

Zum ersten Male ist das Problem von den Hrn. J. Franck und G. Hertz¹⁾ behandelt und in Versuchen mit Helium und Wasserstoff studiert worden. Der Grund zur Wiederaufnahme durch die vorliegende Untersuchung liegt in der von Hrn. C. Ramsauer²⁾ aufgefundenen Durchlässigkeit des Edelgasatoms bei niedrigen Elektronengeschwindigkeiten. Während die Hrn. J. Franck und G. Hertz bei dem ziemlich undurchlässigen Helium echte Reflexion ohne wesentlichen Energie-

1) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. phys. Ges. 15. S. 373. 1913.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921; 66. S. 546. 1921; 72. S. 345. 1923; Jahrb. d. Rad. u. El. 19. S. 345. 1923.

verlust feststellen, läßt z. B. das stark durchlässige Argon eine erhebliche Änderung in den Reflexionsverhältnissen bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten erwarten. Damit ist der Hauptpunkt der beabsichtigten Untersuchungsreihe gekennzeichnet. Die Gegensätzlichkeit des Verhaltens der Edelgasreflexion zu derjenigen im schwach negativen Wasserstoff dient dabei zur näheren Charakterisierung. Ihr ist die vorliegende Mitteilung gewidmet.

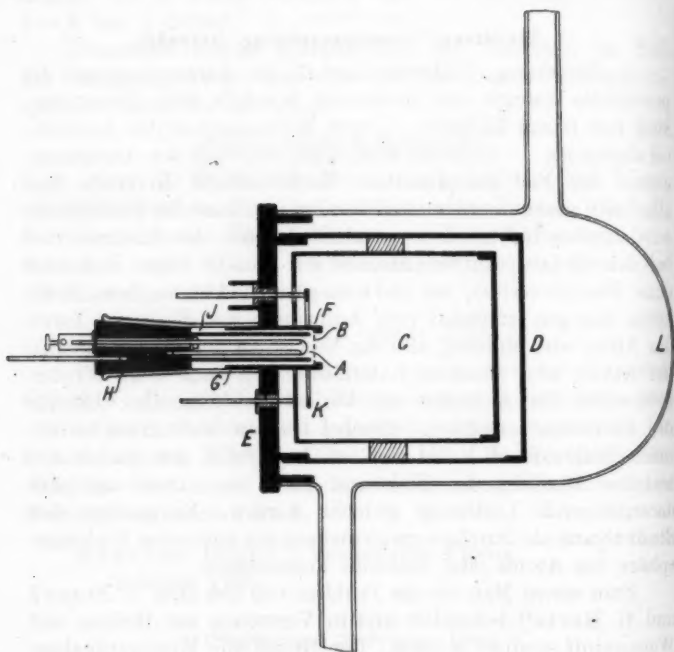


Fig. 1.

2. *Die Versuchsanordnung.* Die Glühkathode *A* (Fig. 1) sendet durch ein feinmaschiges Netz *B* Elektronen in den Beobachtungsraum *C* von 55 mm Durchmesser und 63 mm Tiefe. Vom Erdschutzzylinder *D* (Durchmesser 65 mm, Tiefe 75 mm) ist *C* durch Bernstein isoliert. Der Erdschutz ist durch die Vorderplatte *E* vervollständigt, die nach innen das Rohr *F*

als Netzhalter, nach außen den Rohrstutzen *G* zur Führung des Kathodenkonus *H* und seiner Heizstromzuführungen trägt. *H* ist von *E* und *G* durch Glasrohr isoliert. Der Wolframglühfaden von 0,01 mm Durchmesser, der 1,8–2,0 Amp. benötigt, ist gekrümmt eingespannt. Der kleinste Abstand vom Netz beträgt 2 mm. Zur guten Ausbildung des beschleunigenden Feldes trägt der Konus *H* noch ein Schutzrohr *J*, welches, bis nahe an das Netz reichend, die von *A* auslaufenden Kraftlinien auf das Netz konzentriert. Durch Bernstein isoliert, gehen durch die Platte *E* zwei Zuführungen in das Innere, die eine an den Auffänger *C*, die andere an den Ring *K* von 30 mm Durchmesser und 3 mm Breite, der, ebenso wie das Netz *B*, um 2 mm hinter der Vorderkante von *F* zurückliegend und *F* konzentrisch umgebend, vollständig frei im Raume von *C* angebracht ist.

Der Schutz *D* und *E* liegt an Erde, die Glühkathode *A* an einer Batterie von 24 Volt, und zwar so, daß unter Parallelschaltung eines Widerstandes von 200 Ω die Zuführung in der Mitte dieses Widerstandes angebracht ist. Die Stelle stärkster Glut besitzt also das vom Voltmeter angezeigte Potential. Ring *K* und Auffänger *C* können entweder beide an das Elektrometer gelegt werden, oder Ring *K* allein bei geerdetem Auffänger *C*. Im ersten Falle wird die gesamte primäre Strahlenmenge erfaßt, im zweiten die gegen den Ring *K* hin reflektierte Menge allein. Das Elektrometer nebst Schutz ist isoliert aufgestellt. Mit ihm zusammen kann Ring und Auffänger, oder der Ring allein durch eine zweite Batterie von 20 Volt auf negatives Potential gebracht werden. Hierdurch wird die primäre Gesamtstrahlung, bzw. die reflektierte Menge als Funktion der gegengeschalteten Spannung in ihrer Geschwindigkeitsverteilung aufgenommen.

Sämtliche Metallteile sind aus Messing. Die Gasfüllung wird entweder durch Strömung erneuert oder nur für jede einzelne Versuchsreihe. In letzterem Falle werden die Hähne vor und hinter dem Versuchsgefäß *L* geschlossen, wenn das durch die Kapillare vom Vorratsbehälter nachströmende Gas den gewünschten, mit dem Kompressionsmanometer bestimmten Druck hat. Das Versuchsgefäß ist von zwei Kühlgefäßen abgesperrt. Sie tauchen in flüssige Luft und sind bei Benutzung der Durchströmungsmethode mit Kohle beschickt, sonst leer.

Der zur Untersuchung dienende Wasserstoff wird elektrolytisch aus 10 Proz. Kalilauge mit Ni-Elektroden gewonnen und über P_2O_5 getrocknet.

3. *Methode der Beobachtung.* Mit obiger Anordnung ist die alte Methode Lenards¹⁾ gegeben. Die ursprüngliche Form ist in einer von mir bereits früher gewählten Weise abgeändert²⁾, die sich dann empfiehlt, wenn man zu quantitativen Zwecken die Gesamtmenge des Primärstrahls erfassen will, um auf sie die Sekundärwirkung zu beziehen. Nun kann zwar diese Absicht im vorliegenden Falle nicht verwirklicht werden, weil es nicht möglich ist, die Sekundärwirkung, hier die reflektierten Mengen, quantitativ zu erfassen. Dagegen kommt ein anderer Vorteil der vorliegenden Anordnung zur Geltung. Das Netz, die Quelle der Primärstrahlung, bildet mit dem Auffänger ein praktisch zentrales Feld, das die abgebremsten Elektronengeschwindigkeiten nicht nur in ihren Normalkomponenten, sondern ganz erfaßt.

Ähnlich steht es mit der Beobachtung der reflektierten Mengen an dem ringförmigen Auffänger. Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß er mit seiner Umgebung zusammen die Bedingungen eines zentralen Feldes erfüllt.³⁾ Im hohen Vakuum gewiß. Zweifelhaft ist es aber, ob dies auch für den gaserfüllten Raum gilt. Bei abgelenkten Strahlen ist auch schiefer Einfall denkbar. Hier kann nur der Versuch entscheiden, über den das Folgende (Nr. 6) berichtet.

Der Vorgang bei der Messung war in erster Linie darauf berechnet, Schwankungen der primären Elektrizitätsmenge zu umgehen. Als Ursachen solcher Schwankungen kommen hauptsächlich zwei in Betracht: Beeinflussung der Elektronenemission des Glühdrahtes durch den Wasserstoff und Bildung von Doppelschichten an den Metalloberflächen. Letztere war öfter zu beobachten; J. Franck und G. Hertz⁴⁾ haben die Erscheinung früher beschrieben, so daß sich ein Eingehen hierauf erübrigt. Während dauernde Kühlung die Störung durch Doppelschichten im wesentlichen beseitigt, sind die

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. S. 188. 1902.

2) H. Baerwald, Ann. d. Phys. 65. S. 167. 1921.

3) H. Baerwald, Phys. Zeitschr. 20. S. 337. 1919; Ann. d. Phys. 60. S. 20. 1919.

4) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. phys. Ges. 15. S. 391. 1913.

Schwankungen in der Ergiebigkeit der Glühkathode nicht zu umgehen; die Ergiebigkeit wächst mit dem Wasserstoffdruck. In folgender Weise werden die Schwankungen der primären Intensität unschädlich gemacht. Jede Versuchsreihe beginnt erst, nachdem Glut und Feld die Kathode auf Strom so lange beansprucht haben, wie eine Reihe selber dauert. Dann beginnt die Hauptbeobachtung. Maßgebend ist in ihr der Primärstrom ohne Bremsfeld. Er wird so einreguliert, daß der Elektrometeraus Schlag etwa 10 cm in 10 Sek. beträgt. Dann werden die Ausschläge bei bremsenden Feldern in der gleichen Zeit genommen. Eine feste Reihenfolge wird hierbei nicht eingehalten. Jeder Wert bei angelegtem Bremsfeld ist von zwei solchen ohne Bremsfeld eingefaßt. Überschreitet die Differenz zwischen ihnen die Größe eines Zentimeters, so wird neu auf den ursprünglich angenommenen Ausschlag eingestellt und die betreffende Bremsfeldbeobachtung verworfen.

Ist die Geschwindigkeitsverteilung des Primärstroms durch Verbindung von Ring und Auffänger mit dem Elektrometer durchgemessen, so kommt nach Erdung des Auffängers bei alleiniger Verbindung des Ringes mit dem Elektrometer die reflektierte Menge an die Reihe. Zunächst wird durch mehrfache Kontrolle das Verhältnis der gesamten reflektierten zur gesamten primären Menge, d. h. der beiden entsprechenden Ausschläge beider Reihen ohne Bremsfeld sichergestellt. Dann wird ebenso verfahren wie oben. Jede Bremsfeldbeobachtung der Reflexion wird durch zwei vorher und nachher aufgenommene Werte ohne Gegenfeld kontrolliert. Man bekommt auf diese Weise zwei zusammengehörige Beobachtungsreihen für die Geschwindigkeitsverteilung der primären und reflektierten Mengen, von welchen man die Gewißheit hat, daß sie eine einwandfreie Charakterisierung des Reflexionsvorganges darstellen.

II. Reflexion.

a) Mengen.

4. $(R/P)_{\text{total}} = f(p)$. Die soeben beschriebenen zusammengehörigen Beobachtungsreihen der Primärströmung P und der reflektierten Mengen R liefern Paare integraler Geschwindigkeitsverteilungskurven. Aus diesen Kurven seien die Anfangswerte, d. h. die ohne Bremsfeld beobachteten Werte entnommen. Sie bedeuten die gesamten Mengen mit allen vor-

kommenden Geschwindigkeiten. Der Totalwert der reflektierten Mengen R sei auf die Einheit der gesamten Primärmengen bezogen. Es werde also $(R/P)_{\text{total}}$ gebildet und als Funktion der Drucke p dargestellt. Dann finden sich folgende, für alle benutzten beschleunigenden Spannungen von 2, 4, 8, 10, 12

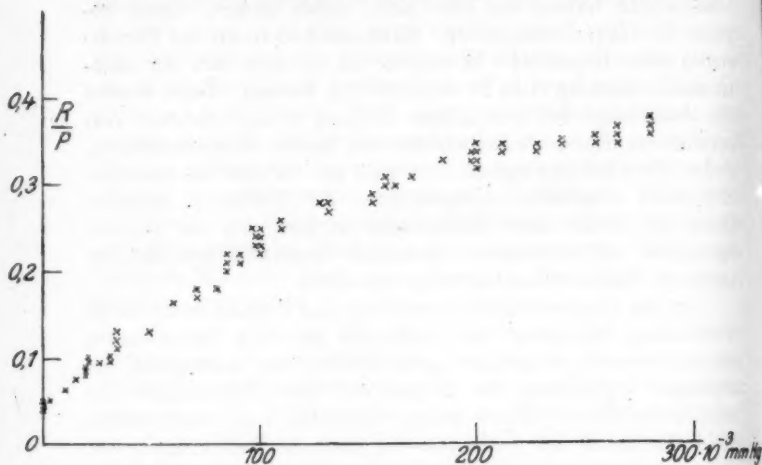


Fig. 2.

und 14 Volt gleichmäßig geltenden, in Fig. 2 niedergelegten Ergebnisse:

- a) Mit zunehmendem Druck steigt die Reflexion.
- b) Die Abhängigkeit der Reflexion vom Druck ist für alle Geschwindigkeiten gleich.

Ergänzend sei hierzu bemerkt:

Die Punktfolge müßte im Nullpunkt des Koordinatensystems münden. Daß sie es nicht tut, liegt am Einfluß der Gefäßwände. Die Kurve zeigt, daß dieser bei etwa $30 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, entsprechend einer freien Weglänge für Elektronen von 16 mm unmerklich wird.

Die Kurve verläuft mit Krümmung gegen die Abszissenachse hin, die offenbar von der mit zunehmendem Druck wachsenden Absorption verursacht wird.

Da die Ausschläge für P_{total} rund 10 cm (Nr. 3) betragen, bedeutet die erste Dezimale für R 1 cm, die zweite 1 mm. Hieraus

ergibt sich, daß die Häufung der Punkte eine sehr genaue Gültigkeit des zweiten der obigen Sätze aussagen.¹⁾ Es zeigt sich ferner die Zuverlässigkeit der Elektrometerangaben. Tatsächlich arbeitete die Anordnung so ruhig, daß noch Millimeterbruchteile in 30 sec. als reell beurteilt werden konnten.

b) Geschwindigkeiten.

5. *Die integralen und differentialen Geschwindigkeitsverteilungskurven.* Die ursprünglichen Ergebnisse der Bremsfeldbeobachtungen sind in den integralen Geschwindigkeitsverteilungskurven der Primärmengen P und der Reflexion R niedergelegt. Diese stellen die aufgefundenen Mengen als Funktion des Gegenfeldes dar. Jeder Punkt summiert alle Geschwindigkeiten, welche über seiner eigenen Geschwindigkeitshöhe liegen. Graphische Differentiation liefert hieraus die differentialen Geschwindigkeitsverteilungskurven. Die Mengenverhältnisse zwischen Reflexion und Primärströmung, wie sie direkt beobachtet werden und in Nr. 4, Fig. 2 verwertet sind, können jetzt außer Betracht bleiben. Es mögen vielmehr die Geschwindigkeitsverteilungen der P und R auf je 100 Teilchen bezogen werden. Eine Auswahl aus dem aufgenommenen Beobachtungsmaterial ergibt das Bild der Fig. 3a—d, welche für 4, 7, 10 und 13 Volt beschleunigende Spannung die integralen und differentialen Mengenverteilungen in einem Druckbereich von $p = 20 - 300 \cdot 10^{-3}$ mm Hg darstellt.

Man entnimmt dieser Darstellung folgendes.

A. P -Kurven.

a) Druckvariationen.

1. Bei niedrigen Drucken scharfe Maxima an den oberen Geschwindigkeitsgrenzen. Daneben wenige kleinere Geschwindigkeiten. Die Maxima sind gegenüber der beschleunigenden Primär-

1) Eine kleine Abweichung hiervon scheint darin zu bestehen, daß die geringeren Spannungen von 2 und 4 Volt dazu neigen, in der Punkthäufung der $(R/P)_{\text{total}}$ die oberen Werte zu liefern, Spannungen von 8—14 Volt die unteren. Indes dürfte der Grund hierzu nur darin zu suchen sein, daß die 2 und 4 Volt-Beschleunigungen etwas größere Stromdichte erforderten, um für P in 10 sec 10 cm Ausschlag zu liefern als die höheren Spannungen. Eine Andeutung für die Überschreitung der Anregungsspannung ist hierin nicht zu erblicken. Erst das Auftreten positiver Ionen überhalb 16 Volt macht die Gesetzmäßigkeit der Fig. 2 ungültig.

$V_p = 4 \text{ Volt}$
 $p = 280 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$
 $l = 1,7 \text{ mm}$

$V_p = 4 \text{ Volt}$
 $p = 200 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$
 $l = 2,4 \text{ mm}$

$V_p = 4 \text{ Volt}$
 $p = 158 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$
 $l = 3,1 \text{ mm}$

$V_p = 4 \text{ Volt}$
 $p = 91 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$
 $l = 5,3 \text{ mm}$

$V_p = 4 \text{ Volt}$
 $p = 21 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$
 $l = 23 \text{ mm}$

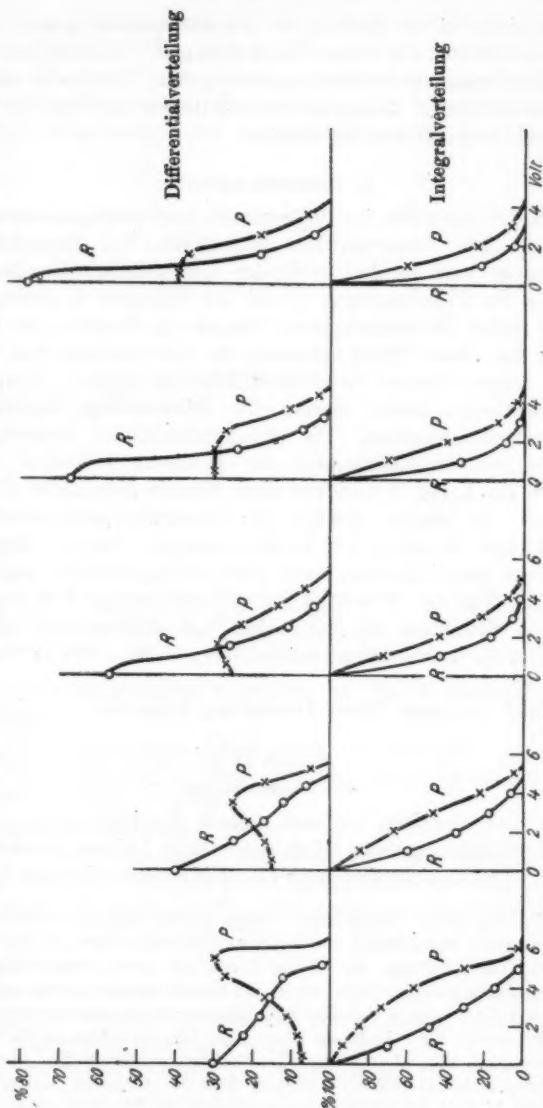


Fig. 8b.

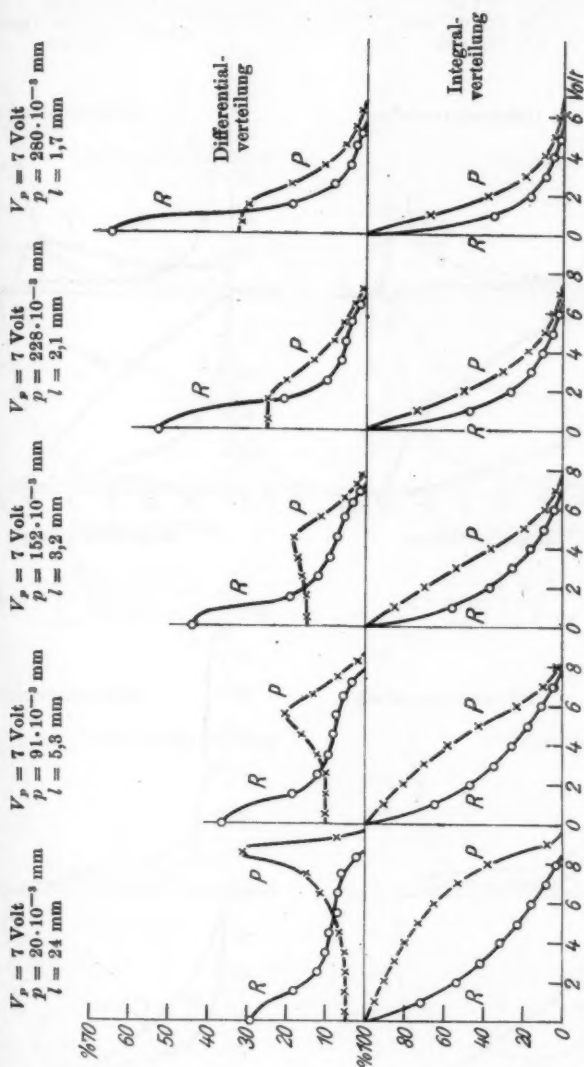


Fig. 3 a.

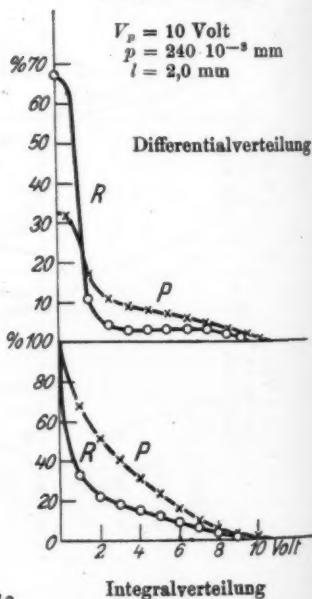
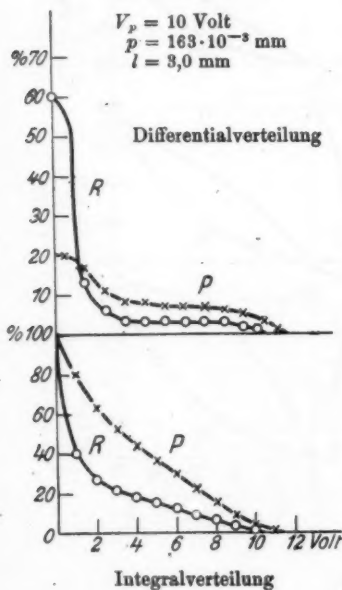
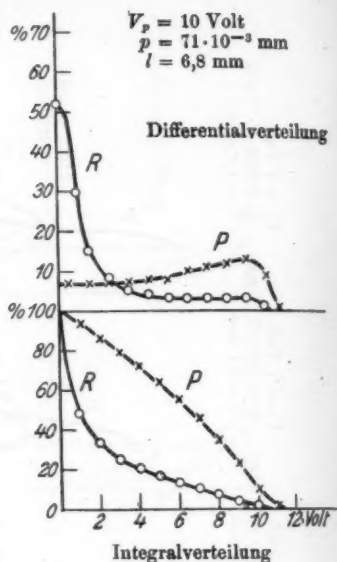
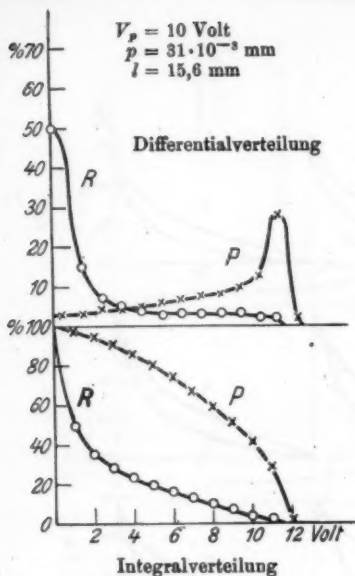


Fig. 3c.

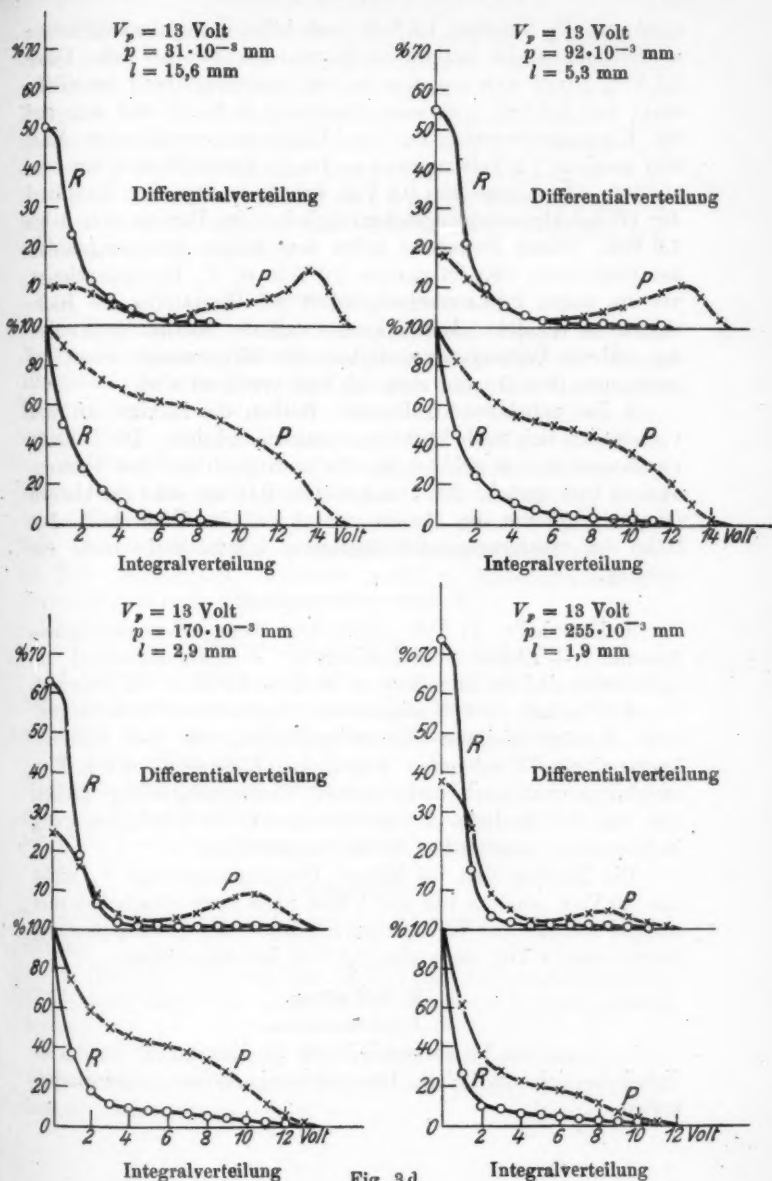


Fig. 3 d.

spannung V_p um etwa 1,5 Volt nach höheren Geschwindigkeiten zu verschoben, der Auslauf der Kurven um etwa 2,6 Volt. Diese 2,6 Volt setzen sich aus dem halben Spannungsabfall am Glühdraht von 0,4 Volt (vgl. seine Schaltung in Nr. 2) und dem auf die Eigengeschwindigkeiten der Elektronen entfallenden Rest von maximal 2,2 Volt zusammen. Da die letzten flachen Kurvenausläufe eine Länge von 0,6 Volt haben, so liegt der Hauptteil der Glühelktroneneigengeschwindigkeiten im Bereich von 0 bis 1,6 Volt. Dieser Betrag ist nebst dem halben Spannungsabfall am Glühdraht, also im ganzen 2,0 Volt zu V_p hinzuzurechnen, um die wahre Primärgeschwindigkeit des Hauptteiles der Elektronen zu erhalten. Man erkennt, daß die Maxima gegenüber der wahren Primärgeschwindigkeit der Hauptmenge schon bei geringsten Drucken um etwa 0,5 Volt verzögert sind.

2. Bei zunehmenden Drucken flachen die Maxima ab und verschoben sich nach kleineren Geschwindigkeiten. Die höheren Geschwindigkeiten nehmen ab, die niedrigeren zu. Der Kurvenauslauf tritt zurück. Bei Drucken über 0,15 mm sind die kleinen Geschwindigkeiten im Bereich von 1 Volt im Überschuß. Die Höhe der beschleunigenden Spannung kommt nicht mehr zur Geltung.

β) Spannungsvariationen.

3. Unterhalb 11 Volt Gesamtspannung (beschleunigende Spannung + Elektronengeschwindigkeit + Spannungsabfall am Glühdraht) sind die Bremskurven im Sinne der Nr. 1 und 2 normal.

4. Überhalb 11 Volt zeigen sich in wachsendem Maße abnorm hohe Beträge kleinster Geschwindigkeiten, die den Integralkurven einen Wendepunkt geben, den Differentialkurven Einsattelungen zufügen. Diese kleinen Geschwindigkeiten dürften sich von den überhalb 11 Volt einsetzenden die Molekulanregung bedingenden unelastischen Stößen herschreiben.

Die Maxima sind bei kleinen Drucken gegenüber V_p nicht um 1,5 Volt, sondern nur um 1 Volt nach vorn verschoben und weniger scharf. Ihre Verzögerung gegenüber der Gesamtspannung beträgt also 1 Volt gegenüber 0,5 Volt im obigen Falle.

B. R-Kurven.

a) Druckvariationen.

1. Im ganzen Druckbereich liegen die Maxima im Geschwindigkeitsbereich von 1 Volt. Daneben wenige höhere Geschwindigkeiten.

2. Bei zunehmenden Drucken erhöhen sich die 1 Volt-Maxima noch mehr, die höheren Geschwindigkeiten vermindern sich weiterhin. Der Kurvenauslauf tritt zurück. (Der Zunahme der Reflexion mit dem Druck bei kleineren Geschwindigkeiten entspricht bei einer Gesamtspannung über 11 Volt zunächst auch eine solche bei höheren und schiebt den Kurvenauslauf etwas vor. Erst überhalb 0,15 mm Druck tritt die Verminderung der höheren Geschwindigkeiten beim Kurvenauslauf auch hier entschieden auf, vgl. Fig. 3d.)

β) Spannungsvariationen.

3. Unterhalb 11 Volt Gesamtspannung bilden sich die Maxima der kleinen Geschwindigkeiten mit wachsendem Druck allmählich aus. Die Übergänge zwischen ihnen und den höheren Geschwindigkeiten sind sanfter. Der Anteil der Geschwindigkeiten unter 1 Volt beträgt bei Drucken unter 0,05 mm Hg etwa 30 Proz.

4. Überhalb 11 Volt sind die Maxima der kleinen Geschwindigkeiten schon bei geringsten Drucken (bis 0,05 mm Hg) scharf ausgebildet, ihr Anteil beträgt hier bereits etwa 50 Proz. Überhalb 16 Volt tritt der Kurvenauslauf anormal früh ein. Dies ist dem Beginn des Auftretens positiver Elektrizitätsmengen zuzuschreiben (vgl. Abschnitt III).

C. Gegenüberstellung der *P*- und *R*-Kurven.

1. Die Maxima der *R*-Kurven, wie ihre ganzen Geschwindigkeitsverteilungen sind stark gegen die Maxima der *P*-Kurven wie deren ganze Geschwindigkeitsverteilungen verzögert.

2. Diese Verzögerung, sichtbar z. B. am Maximum der *R*-Kurven, entwickelt sich bei zunehmendem Druck für Spannungen unter 11 Volt allmählich, bei Spannungen über 11 Volt ist sie schon bei geringsten Drucken schärfer vorhanden.

D. Gesamtergebnis.

1. Die Reflexion in Wasserstoff ist mit Energieverlust verbunden.

2. Bei Überschreitung von 11 Volt (der Anregungsgrenze des Bandenspektrums des H_2 -Molekels), ist dieser Verlust schärfer betont.

3. Bei Überschreitung von 16 Volt (Ionisierungsgrenze des Wasserstoffs (vgl. Abschnitt III) werden positive Elektrizitätsmengen nachweisbar.

6. *Das Feld am Ring ist ein praktisch vollkommenes Zentralfeld.* Um zu prüfen, wie weit durch schiefes Auftreffen der Elektronen die Reflexionsbremskurven gefälscht sein könnten (vgl. Nr. 9), wurde vorübergehend statt des Ringes ein Kügelchen von 4 mm Durchmesser eingesetzt. Dieser Auffänger ist gegenüber dem Gasraum als punktförmig zu betrachten. Entsprechend der Verkleinerung der auffangenden Fläche verkleinerte sich das Verhältnis der reflektierten zu den primären Mengen. Die Gestalt der Reflexionsbremskurven dagegen wurde nicht geändert. Sie erwiesen sich, im entsprechenden Mengenmaßstab aufgetragen, als kongruent mit den am Ringauffänger aufgenommenen Bremskurven. Das Feld am Ring ist also als praktisch vollkommen zentral zu betrachten; die Kurven geben die tatsächlichen Geschwindigkeitsverhältnisse wieder.

7. *Die Reflexionsverhältnisse an der Oberfläche des Auffängers für die reflektierten Mengen können als zweite Fehlerquelle die Gestalt der Reflexionsbremskurven fälschen.* Da indessen nach den Untersuchungen von Gehrts¹⁾ für Elektronengeschwindigkeiten von 0—11 Volt die an blanken Metalloberflächen reflektierten Mengen mit variierender Geschwindigkeit nicht stark schwanken, so ist am Auffänger der Reflexionsverlust in diesem Bereich für alle Geschwindigkeiten im wesentlichen der gleiche. Eine Fälschung der Kurven kommt also bis 11 Volt nicht in Frage. Erst überhalb 11 Volt, ungefähr dort, wo auch die Anregungsspannung des H_2 -Molekels liegt, setzt nach Gehrts die Sekundärstrahlung am Metall ein. Hierdurch kann eine erhebliche Beeinflussung der Kurven entstehen. Überhalb 11 Volt sind aber die reflektierten Mengen, wie Fig. 9c und d zeigt, an und für sich so gering, daß eine Änderung im Kurvencharakter infolge Sekundärstrahlung ebenfalls nicht mehr in Frage kommt. Daher bleibt die Gasreflexion auch noch jenseits von 11 Volt weiter verfolgbar.

III. Ionisation.

8. *Die Methode.* Die gegebene Versuchsanordnung gehört zum Typus derjenigen, welche seit Lenard (a. a. O.) zur Bestimmung der Ionisierungsspannungen angewandt worden sind. Man braucht nur dem Ringe und dem mit ihm verbundenen Elektrometersystem eine so hohe negative Aufladung gegenüber dem hierbei geerdeten Auffänger zu geben, daß eine Reflexion

1) A. Gehrts, Ann. d. Phys. **36**, S. 995. 1911. Tabellen S. 1000.

der in den Auffänger eintretenden Primärstrahlen für den Ring nicht in Betracht kommt. Die scharfe Unterscheidung der lichtelektrisch und durch Ionisation im Gasraum am Ring *K* auftretenden positiven Elektrizitätsmengen ist bei dem vorliegenden Eingittersystem nicht möglich. Dagegen gibt der Versuch die Möglichkeit, die beiden Erregungsquellen durch die sehr verschiedenen Größenordnungen der in den verschiedenen Gebieten auftretenden positiven Elektrizitätsmengen zu unterscheiden.

9. *Die Bestimmung der Ionisationsgrenze.* Die Schwierigkeit der Bestimmung der Ionisationsgrenze liegt im Fehlen eines scharfen Kurvenknickes. Die Änderung des Kurvenverlaufes vollzieht sich in sanfter Krümmung. Die hierdurch bedingte weite Fehlergrenze wurde folgendermaßen eingeengt. Bei einer negativen Ringaufladung von 20 Volt werden hintereinander mehrere Kurven aufgenommen, welche die am Ringe aufgefangenen positiven Mengen als Funktion der beschleunigenden Spannung V , darstellen und sich bei verschieden eingestellter Glühstärke der Kathode durch ihre Mengen, d. h. die Steilheit des Anstiegs hinter der Ionisierungsspannung unterscheiden. Dadurch entsteht ein Kurvenbüschel, welches sich hinter der Ionisierungsspannung rasch fächerartig spreizt und den kritischen Punkt schärfer als eine einzelne Kurve hervorhebt. Trifft man nun die Festsetzung, daß die Ionisierungsspannung dort anzusetzen ist, wo die Divergenz der Kurven 1 mm übertrifft, so hat man nur noch mit einem Willkürbereich von etwa $\pm 0,2$ Volt zu rechnen. Die Berechtigung für dieses Kriterium liegt in der Zuverlässigkeit der Elektrometerangaben. Wie in Nr 4 schon gesagt wurde, waren selbst Bruchteile eines Millimeters reell und reproduzierbar, Überschreitungen eines Millimeters aber bei der Ruhe und Störungsfreiheit des Elektrometers völlig zweifelsfrei.

Unterhalb von 10 Volt zeigt sich leichte Neigung zu positivem Gang, Größenordnung des Ausschlags 0,1—0,3 mm in 30 sec. Dies ist lichtelektrischer Wirkung zuzuschreiben. Von 10 Volt an erhöht sich diese Wirkung etwas, Größenordnung des Ausschlags 0,1—0,3 mm in 10 sec. In der Gegend von 14 Volt beginnen die Ausschläge über 1 mm in 10 sec. Hier wirken zunächst die wenigen Elektronen größter Eigengeschwindigkeit. Dann kommen die übrigen Eigengeschwindigkeiten hinzu und bringen im Bereich von etwa 2 Volt eine schärfere Krümmung hervor. Hinter diesem Bereich folgt ein wesentlich geradliniger

Anstieg.¹⁾ Die Berechtigung, die Überschreitung von 1 mm Ausschlag als Grenze festzusetzen, liegt also andererseits darin, daß in diesem ersten Millimeter die lichtelektrischen Effekte (im Gasraum und Wirkung auf den Ringauffänger im Vakuum)

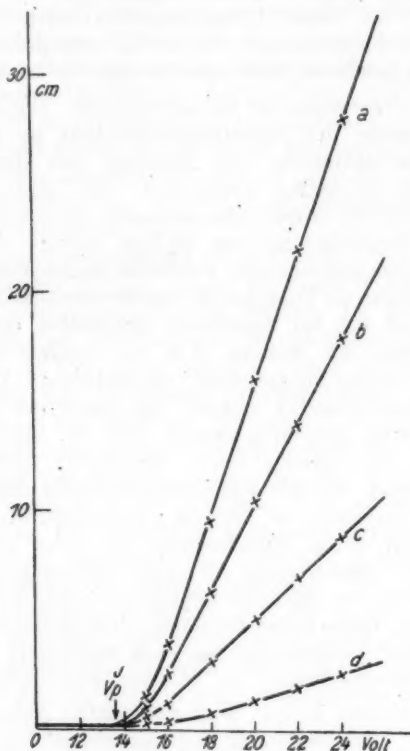


Fig. 4.

einen wesentlichen Anteil haben, bei größeren Ausschlägen aber gegenüber den freien positiven Gasionen zurücktreten.

1) Aus diesen Auseinandersetzungen geht hervor, daß die Bestimmung der Ionisierungsspannung aus dem Schnittpunkt der Verlängerungen geradliniger Kurvenstücke als bedenklich anzusehen ist.

Bei der Bestimmung der Ionisationsgrenze müssen zur beschleunigenden Spannung im kritischen Punkte V_p die Eigengeschwindigkeiten der Glühelctronen bis zur Höchstgrenze, sowie der halbe Spannungsabfall am Glühdraht, d. h. also die beiden Größen zur beschleunigenden Spannung hinzugefügt werden, welche in Nr. 5 A bei den Bremskurven genannt wurden. Sie betragen bei geringeren Drucken 2,20 Volt + 0,40 Volt, nehmen aber im ersten dieser Summanden bei zunehmendem Druck ab, wenn die den Elektronen zur Verfügung stehende freie Weglänge kleiner wird als die Kraftlinienstrecke im Kathodenraum. Diese Zuschläge sind für jede Gruppe von Ionisationskurven durch Versuch ermittelt worden, indem bei demselben Druck gleich nach den Ionisationsmessungen eine 4 Volt-Bremskurve aufgenommen und ihr Auslauf bestimmt wurde. Die Differenz zwischen Auslauf und 4 Volt ist der Betrag des Zuschlags.

10. *Ergebnisse.* Nach diesem Verfahren sind die Kurvenaufnahmen ausgewertet worden, von welchen das folgende ein Beispiel bringt.

Tabelle 1.

V_p Volt	R cm			
	a	b	c	d
24	28,0	18,0	8,9	2,6
22	22,0	14,0	7,0	1,9
20	16,0	10,5	5,1	1,4
18	9,5	6,3	3,1	0,75
16	3,9	2,5	1,2	0,40
15	1,5	1,0	0,60	0,18
14	0,33	0,30	0,18	0,08
13,6	0,21	0,16	0,10	0,07
13,5	0,14	0,11	0,08	0,06
13	0,11	0,10	0,07	0,06
12	0,05	0,05	0,05	0,05
10	0,04	0,04	0,04	0,04

In der Tab. 1, deren Werte Fig. 4 darstellt, bedeutet:

V_p die beschleunigende Primärspannung.

a, b, c, d die in cm/10 sec-Ausschlägen am Ringe für verschiedene Stromstärken gemessenen Elektrizitätsmengen.

Der Punkt der Ionisierungsspannung wird nicht graphisch, sondern durch Versuch in der Weise gefunden, daß für verschiedene Stromstärken der Mengen R , welche sich bei $V_p = 24$ Volt um mehr als das 10fache unterscheiden, in Schritten von 0,1 Volt

der Punkt herausprobiert wird, in welchem der Unterschied, bei denselben Glühstärken wie oben, 1 mm eben überschreitet.

Beispiel in Tab. 1:

$V_p = 24$ Volt	$Rd = 28,0$ cm	$Ra = 2,6$ cm	Differenz: 25,4 cm
$V_p = 13,6$ „	$Rd = 0,21$ „	$Ra = 0,07$ „	„ : 0,14 „
$V_p = 13,5$ „	$Rd = 0,14$ „	$Ra = 0,06$ „	„ : 0,08 „

Ionisierungspunkt gefunden bei $V_p^J = 13,6$ Volt.

Zuschlag: Bremskurve bei gegengeschaltetem Ring und Auffänger.

Aufgenommen für $V_p = 4,0$ Volt.

Auslauf bei 6,6 Volt.

Zuschlag 2,6 Volt.

Druck: $12,4 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Freie Weglänge: $l = 39$ mm.

Resultat: Ionisierungsspannung: $V_J = V_p^J + 2,6$ Volt,
 $V_J = 13,6 + 2,6 = 16,2$ Volt.

Folgende Tab. 2 gibt eine Zusammenstellung mehrerer Versuchsreihen, die bei verschiedenen Drucken aufgenommen wurden.¹⁾

Tabelle 2.

p mm	l mm	V_p^J Volt	Z Volt	V_J Volt
$1,8 \cdot 10^{-3}$	270	13,5	2,7	16,2
6,4	76	13,4	2,7	16,1
12,4	39	13,6	2,6	16,2
20,2	24	13,7	2,6	16,3
61,0	7,9	14,3	1,7	16,0
156,0	3,1	15,0	1,1	16,1

Hierin bedeutet:

p den Druck in mm Hg,

l die freie Weglänge in mm²⁾,

V_p^J die dem Ionisierungspunkt entsprechende Primärspannung in Volt,

1) Bemerkenswert ist die Möglichkeit, noch bei so tiefen Drucken und so großen freien Weglängen, wie sie Tab. 2 in der ersten Horizontalreihe angibt, für die Bestimmung von V_J genügend positive Mengen zu bekommen. Erst bei Drucken von $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg wurden die positiven Mengen so klein, daß sie zur genauen Ermittlung von V_J nicht mehr hinreichten. Unterhalb $1 \cdot 10^{-4}$ mm wurden sie unmerklich.

2) Für Elektronen ist die freie Weglänge nach Maxwell [Phil. Mag. (4) 19. S. 29. 1860] gleich dem $4 \cdot \sqrt{2}$ fachen der freien Weglänge der Atome anzusetzen.

Z den Zuschlag in Volt.

V_J die Ionisierungsspannung in Volt,

Resultat: $V_J = 16,2 \pm 0,2$ Volt.

Ohne in eine Diskussion dieses Ergebnisses einzutreten¹⁾, sei nur darauf hingewiesen, daß bei einer nach N. Bohr berechneten Ionisierungsspannung des Wasserstoffatoms von 13,8 Volt und der Annahme, daß der Rest auf die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffmoleküls entfällt, diese letztere, bei 2,4 Volt Differenz, pro Mol etwas über 55000 cal betragen würde. Der Unterschied gegenüber den Versuchsergebnissen von 80000—100000 cal ist zu groß, als daß obiges Resultat als genügende Stütze dieser Annahme betrachtet werden könnte.

11. Ergänzend sei auf die Abhängigkeit von V_p^J und Z vom Druck hingewiesen. In dem Maße, wie V_p^J mit dem Druck wächst, nimmt Z ab. Dies bedeutet, daß der in der Größe Z zum Ausdruck kommenden Bremsung der Elektronen im Kathodenraum ein Zusatz an beschleunigender Spannung V_p entspricht, der sie ausgleicht. Nun ist die freie Weglänge für Elektronen in Wasserstoff selbst bei dem höchsten Druck der Tab. 2 gleich 3,1 mm. Normalerweise haben also auch in diesem für die genannten Beispiele äußersten Falle die Elektronen im Kathodenraum keinen Zusammenstoß mit Atomen im gaskinetischen Sinne gehabt. Mithin muß man die Abnahme von Z als einen weiteren Beweis für den Energieverlust ansehen, den ein Elektron erleidet, wenn es die Wirkungssphäre eines Wasserstoffmoleküls nur streifend durchquert, ohne daß es zu einem reflektierenden Zusammenstoß kommt. Dieser Verlust ist es, welcher durch Zuwachs von V_p ersetzt werden muß, damit die Ionisierungsgrenze V_J erreicht wird. Die Ionisierungsmessung bestätigt in dieser Nebenerscheinung die Erfahrungen der Reflexionsbeobachtungen.

12. Zusammenfassung.

a) Die Elektronenreflexion in Gasen wird durch Vergleich der Bremskurven für die reflektierten Mengen mit den Bremskurven für die direkt eingestrahlteten Mengen charakterisiert.

1) Vgl. J. Franck, P. Knipping und Thea Krüger, Verh. d. D. phys. Ges. 21. S. 728. 1919; P. Knipping, Zeitschr. f. Physik. 7. S. 328. 1921; Thea Krüger, Ann. d. Phys. 64. S. 288. 1921. Ferner die Zusammenstellung im Landolt und Börnstein. 5. Aufl. Bd. 2. S. 848.

b) Die Versuchsanordnung nimmt beide Bremskurven in praktisch streng zentralen Feldern auf. Insbesondere fängt sie die Primärmenge verlustlos auf.

c) *Reflexionsmengen*: Die Untersuchung ist zunächst an Wasserstoff durchgeführt. Die reflektierten Gesamtmengen nehmen mit wachsendem Druck zu. Dagegen besteht keine Abhängigkeit der totalen Reflexionsmengen von der primären Strahlgeschwindigkeit.

d) *Reflexionsgeschwindigkeiten*: Schon die primären Bremskurven zeigen einen mit zunehmendem Druck wachsenden Energieverlust. Die Gegenüberstellung von reflektierter und primärer Mengenverteilung beweist diesen Energieverlust bei Stößen zwischen Elektronen und Wasserstoffmolekülen weiterhin dadurch, daß die Bremskurven der reflektierten Mengen gegenüber denjenigen der primär eingestrahlten Mengen gegen kleinere Geschwindigkeiten hin verschoben sind.

e) Diese Verzögerungen nehmen überhalb der Anregungsspannung des H_2 -Molekels in der Gegend von 11 Volt (10,8 Volt) und vollends bei der Ionisierungsspannung bei 16 Volt (16,2 Volt) besonders stark zu; sie häufen die reflektierten Mengen im Bereich von 1 Volt schon bei geringen Drucken an.

f) *Ionisation*: Das Auftreten freier positiver Ionen im Wasserstoff wird bei $16,2 \pm 0,2$ Volt Elektronengeschwindigkeit nachgewiesen.

g) Die Ermittlung der Ionisierungsspannung bei verschiedenen Drucken zeigt, daß Energieverluste langsamer Elektronen schon bei streifenden Durchquerungen der Wirkungssphäre von H_2 -Molekeln zustandekommen.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft habe ich für Beihilfe zur Beschaffung von Mitteln zur vorliegenden Arbeit bestens zu danken.

Darmstadt, März 1925,

(Eingegangen 30. März 1925.)

5. *Über die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung einiger organischer Flüssigkeiten;*
von Gertrud Becker.

In seiner Untersuchung über die Abhängigkeit der Kerrkonstante von der Wellenlänge fand Lyon¹⁾, daß die Havelllocksche Formel:

$$(1) \quad C = \frac{B \cdot \lambda \cdot n}{(n^2 - 1)^2},$$

worin B die Kerrkonstante, λ die Wellenlänge und n den λ entsprechenden Brechungskoeffizienten bedeutet, für Äthyläther keine Gültigkeit zu haben scheint.

Da nun Äthyläther gegen die anderen von Lyon daraufhin geprüften Flüssigkeiten eine auffallend kleine optische Dispersion hat, lag die Vermutung nahe, daß noch weitere Flüssigkeiten mit kleiner optischer Dispersion dieselbe Erscheinung wie Äthyläther zeigen könnten. Die Aufgabe vorliegender Arbeit bestand darin, nachzuprüfen, ob ein solcher Zusammenhang wirklich besteht.

§ 1. Methode.

Die benutzte Methode war die gleiche, nach welcher Lyon seine Messungen ausgeführt hatte. Ich kann mich daher unter Hinweis auf die zitierte Arbeit mit einer kurzen Angabe des Prinzips begnügen, auf welchem die Methode beruht.

Unter Voraussetzung einer Flüssigkeit mit bekannter Kerrkonstante kann man durch relative Messungen diese Konstante auch für andere Flüssigkeiten bestimmen, indem man den gradlinig polarisierten Lichtstrahl zwei Kondensatoren passieren läßt, von denen der eine die untersuchte, der andere die Vergleichs-

1) N. Lyon, Über die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung. Diss. Freiburg, 1914.

flüssigkeit enthält. Die Kompensation des Gangunterschiedes in der Vergleichszelle wird durch Drehung derselben um eine dem Lichtstrahl parallele Achse bewirkt. Muß um den Winkel α gedreht werden, so gilt bei Gleichheit der Phasendifferenz in beiden Kondensatoren:

$$(2) \quad \frac{B}{B_0} = c \cdot f(\alpha).$$

B und B_0 bedeuten hierin die Kerrkonstanten der beiden miteinander verglichenen Flüssigkeiten, c eine Apparatkonstante, welche nur von den Dimensionen der Kondensatorplatten abhängt und, beiläufig erwähnt, für meine Apparatur den Wert $c = 1,0724$ hatte.

Der Charakter der Funktion $f(\alpha)$ ist von Lyon a. a. O. graphisch gegeben und wurde von mir zur Ermittlung der in Frage kommenden Werte benutzt.

§ 2. Messungen.

Als Vergleichsflüssigkeit diente Schwefelkohlenstoff, dessen Kerrkonstante bisher am häufigsten und genauesten bestimmt worden ist. Untersucht wurden folgende in Tabelle 1 angeführten Flüssigkeiten¹⁾, denen die Brechungskoeffizienten für die benutzten Wellenlängen beigegeben sind:

Tabelle 1.

	$\lambda = 645 \mu\mu$	617	586	560	527	504	488
Äthyläther	1,3522	1,3530	1,3539	1,3548	1,3561	1,3571	1,3579
Äthylbenzol	1,4955	1,4973	1,4998	1,5020	1,5053	1,5078	1,5099
Acetal	1,3808	1,3811	1,3820	1,3830	1,3843	1,3854	1,3863
Anisol	1,5108	1,5127	1,5153	1,5179	1,5218	1,5248	1,5271
Buttersäure- äthylester	1,3943	1,3951	1,3961	1,3971	1,3985	1,3996	1,4006
Phenetol	1,5059	1,5077	1,5100	1,5124	1,5158	1,5188	1,5213
Toluol	1,4951	1,4971	1,4994	1,5017	1,5050	1,5077	1,5098
m-Xylol	1,4959	1,4975	1,4998	1,5023	1,5059	1,5088	1,5109

1) Äthyläther, Toluol und Äthylbenzol waren im Institut vorrätig, wurden deshalb vor Gebrauch sorgfältig gereinigt, zwecks vollständiger Entziehung des Wassers über metallisches Na destilliert und hierauf sofort zur Messung eingefüllt. Alle übrigen Flüssigkeiten waren von Merck puriss. neu bezogen.

Diese zur Berechnung von C nach Formel (1) erforderlichen n gelten bei Phenetol für $+16,4^\circ$, bei allen übrigen Flüssigkeiten für $+20^\circ$. Sie wurden mit Ausnahme von Phenetol aus den phys.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein durch graphische Interpolation ermittelt. Für Phenetol, welches in den genannten Tabellen nicht enthalten ist, bestimmte ich die optische Dispersion mit einem Spektrometer von Paaschen nach der Methode der Minimalablenkung. Aus der Kurve, welche durch 5 Linien des Helium und die grüne Quecksilberlinie festgelegt wurde, fand ich analog wie bei den übrigen Flüssigkeiten die für die benutzten λ geltenden n .

Als Lichtquelle bei den Messungen der elektrischen Doppelbrechung dienten gelbe Effektkohlen, aus deren Spektrum ich die 7 markantesten und am gleichmäßigsten verteilten Linien auswählte und ihre Wellenlänge mit einem Steinheil'schen Spektrometer bestimmte. Die gefundenen λ sind in Tabelle 1 bereits angeführt.

Sämtliche Flüssigkeiten wurden bei $+20^\circ$ gemessen mit Ausnahme von Phenetol, letzteres bei $+16,4^\circ$, wegen der bei dieser Temperatur bestimmten n .

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse; es bedeuten: B die nach Formel (2) berechnete, aus den Beobachtungen folgende Kerrkonstante, C die nach (1) mit dem jeweils in Frage kommenden B berechnete Konstante der Havelockschen Formel. Um diese Beobachtungen mit der Theorie zu vergleichen, bildete ich zunächst für jede Flüssigkeit den Mittelwert C' der C und fand mit diesem durch Rückwärtsrechnung aus (1) die in der Tabelle unter B' stehenden Werte. Diese stellen demnach die von der Havelockschen Theorie geforderten Kerrkonstanten dar, können daher auch „berechnete“ Kerrkonstanten genannt werden im Gegensatz zu den B , welche sich direkt aus den Beobachtungen ergeben. Letztere wurden, beiläufig erwähnt, für jedes λ als Mittelwerte aus je 30 Einzelmessungen gewonnen. Die Spalte $B' - B$ der Tabelle enthält die Differenzen zwischen Beobachtung und Theorie.

Tabelle 2.

λ_{μ}	$B \cdot 10^7$		$C \cdot 10^{11}$	$B' \cdot 10^7$	$(B' - B) 10^7$
Äthyläther:				$C' \cdot 10^{11} = 0,695$	
645	- 0,563	$\pm 0,002$	- 0,716	- 0,546	- 0,017
617	587	002	710	574	- 013
586	618	002	706	603	- 010
560	642	001	698	639	- 003
527	676	002	686	685	+ 009
504	702	002	678	720	+ 018
488	722	003	672	747	+ 025
Äthylbenzol:				$C' \cdot 10^{11} = 0,425$	
645	+ 0,670	$\pm 0,011$	+ 0,423	+ 0,673	+ 0,003
617	710	005	425	710	000
586	754	005	425	754	000
560	793	005	423	797	+ 004
527	862	006	427	858	- 004
504	909	006	426	907	- 002
488	942	011	424	945	- 003
Acetal:				$C' \cdot 10^{11} = 0,530$	
645	- 0,508	$\pm 0,004$	- 0,550	- 0,488	- 0,018
617	523	001	541	512	- 011
586	545	002	533	542	- 008
560	567	002	527	570	+ 003
527	601	002	522	610	+ 009
504	630	002	520	642	+ 012
488	652	001	519	666	+ 014
Anisol:				$C' \cdot 10^{11} = 0,596$	
645	+ 1,008	$\pm 0,005$	+ 0,597	+ 1,006	- 0,002
617	060	001	596	060	000
586	123	001	593	128	+ 005
560	193	004	596	193	000
527	281	001	593	287	+ 006
504	362	002	596	362	000
488	439	005	604	419	- 020
Buttersäureäthylester:				$C' \cdot 10^{11} = 0,657$	
645	+ 0,653	$\pm 0,003$	+ 0,659	+ 0,651	- 0,002
617	687	005	660	683	- 004
586	724	010	657	724	000
560	763	011	659	761	- 002
527	816	014	658	815	- 001
504	853	013	654	857	+ 004
488	885	024	654	889	+ 004

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda \mu\mu$	$B \cdot 10^7$		$C \cdot 10^{11}$	$B' \cdot 10^7$	$(B' - B) 10^7$	
Phenetol:				$C' \cdot 10^{11} = 0,643$		
645	+ 1,081	$\pm 0,001$	+ 0,654	+ 1,063	-	0,018
617	132	001	650	120	-	012
586	187	003	641	191	+	004
560	246	002	637	258	+	012
527	347	002	639	355	+	008
504	428	003	640	434	+	006
488	490	001	640	496	+	006
Toluol:				$C' \cdot 10^{11} = 0,425$		
645	+ 0,688	$\pm 0,000$	+ 0,435	+ 0,672	-	0,016
617	714	002	428	709	-	005
586	753	003	425	753		000
560	792	005	423	796	+	004
527	852	001	422	857	+	005
504	898	003	421	906	+	008
488	936	006	421	944	+	008
m-Xylol:				$C' \cdot 10^{11} = 0,485$		
645	+ 0,780	$\pm 0,001$	+ 0,491	+ 0,770	-	0,010
617	812	000	486	810	-	002
586	858	001	483	861	+	003
560	906	001	482	911	+	005
527	975	001	481	982	+	007
504	1,034	000	483	1,040	+	006
488	098	007	492	082	-	016

Die Abhängigkeit der in vorstehender Tabelle angegebenen B und B' von der Wellenlänge ist in den Figuren 1—8 graphisch dargestellt. Die stark ausgezogene Kurve und die vollen Kreise gehören jeweils zu den B , die schwach ausgezogene Kurve und die leeren Kreise zu den B' .

Ich diskutiere nun die für die verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen Resultate zunächst im Einzelnen.

Äthyläther: Die Werte der B differieren zwar gegen die von Lyon gefundenen, doch macht sich die gleiche Erscheinung bemerkbar, daß nämlich die Havelocksche Formel keine Gültigkeit hat. Die Abweichung der B von den B' ist besonders bei den äußersten Wellenlängen groß. Die C zeigen einen ausgeprägten Gang.

Äthylbenzol: Die C besitzen keinerlei Gang, und die $B' - B$ bleiben unterhalb der zulässigen Grenze. In Fig. 2 konnte nur eine gemeinsame Kurve durch die B und B' gelegt werden.

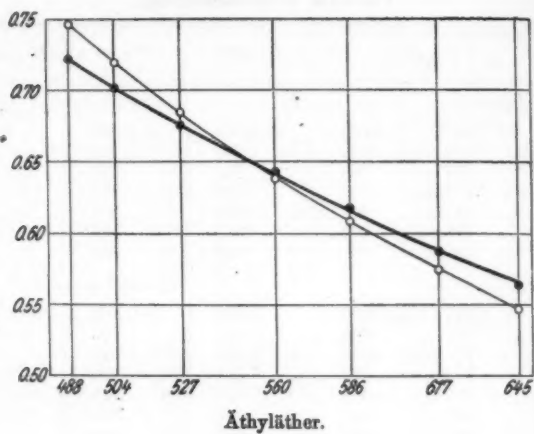


Fig. 1.

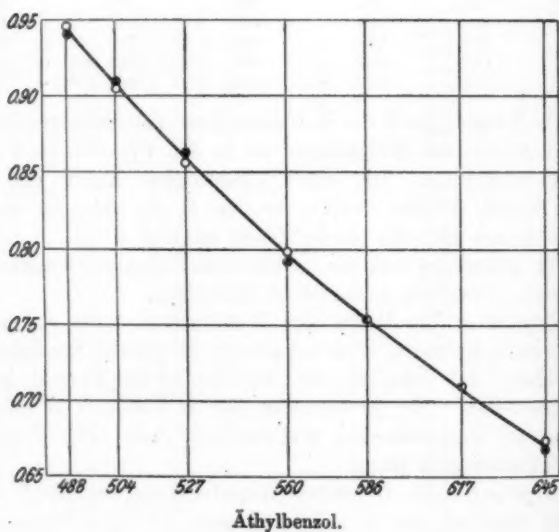


Fig. 2.

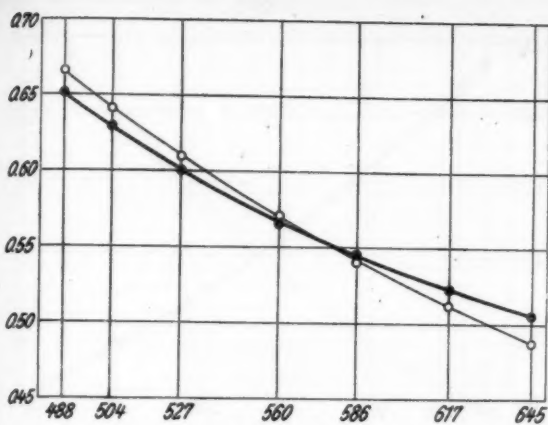


Fig. 3. Acetal.

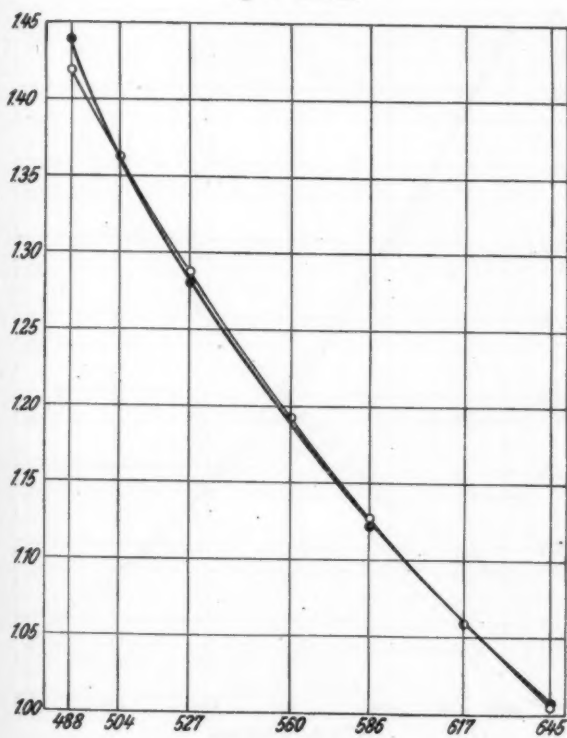


Fig. 4. Anisol.

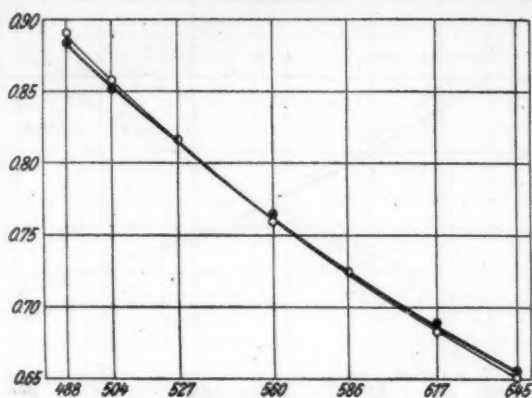


Fig. 5. Buttersäureäthylester.

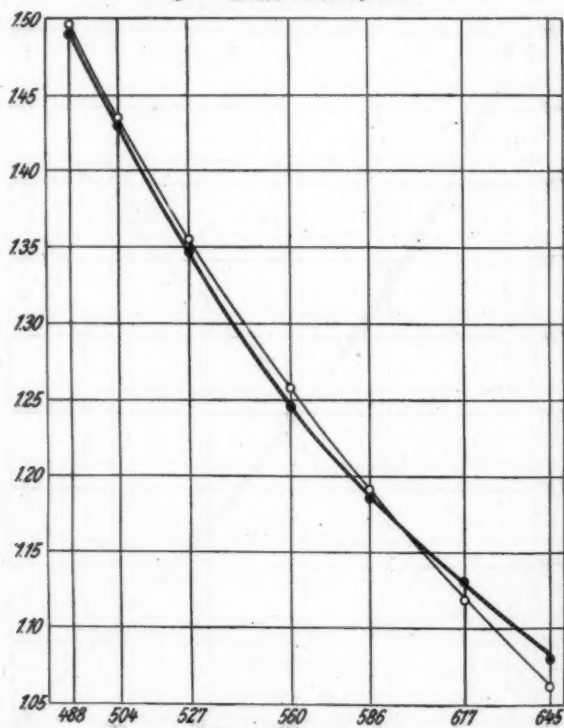


Fig. 6. Phenetol.

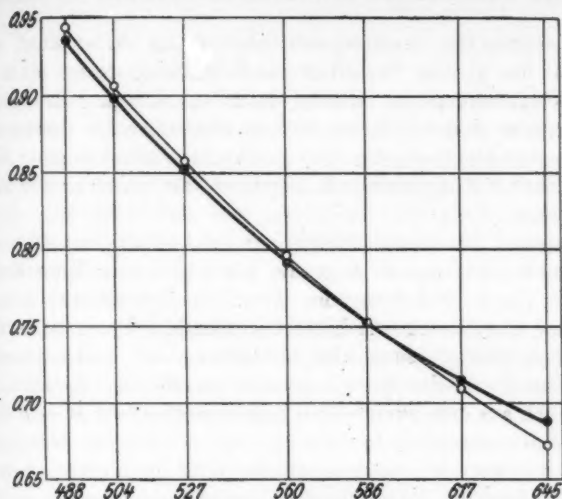


Fig. 7. Toluol.

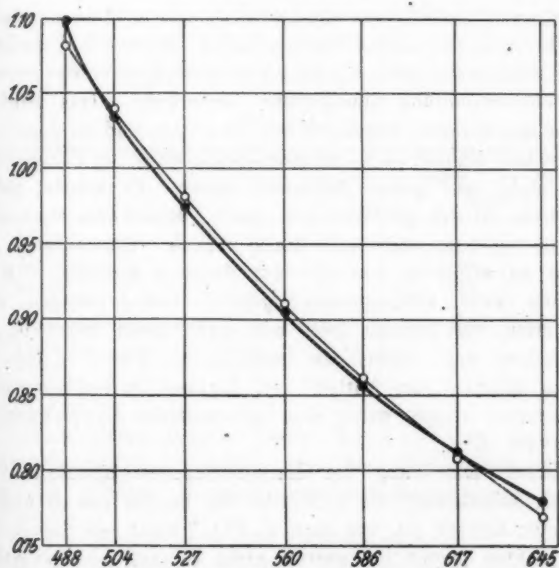


Fig. 8. m-Xylol.

Acetal: Die C zeigen deutlichen Gang. Überhaupt zeigt Acetal das gleiche Verhalten wie Äthyläther, wovon man sich bei Vergleichung der Kurven leicht überzeugt. Bei beiden Substanzen findet sich eine kleinere Dispersion der elektrischen Doppelbrechung, als die Havelocksche Formel angibt; beide sind auch Flüssigkeiten mit negativer, fast gleich großer Kerrkonstante.

Anisol: Bei dieser infolge geringer Leitfähigkeit schwer zu messenden Flüssigkeit zeigt die Havelocksche Konstante C keinen Gang. Mit Ausnahme des C für $\lambda = 488 \mu\mu$ ist keine größere Abweichung vom Mittel C' vorhanden. Dementsprechend ist auch eine systematische Abweichung der beobachteten B von den durch die Theorie geforderten B' nicht festzustellen, was auch aus dem zweimaligen Zeichenwechsel der $B' - B$ folgt.

Buttersäureäthylester: C zeigt einen geringen Gang; die $B' - B$ liegen zwar noch innerhalb der Fehlergrenzen, können jedoch ebenfalls als systematisch verlaufend angesehen werden, wie bei Äthyläther, nur bedeutend schwächer.

Phenetol: Die Messung bereitete einige Schwierigkeiten. Da Phenetol wie Anisol keine absolut isolierende Flüssigkeit ist, so machte sich auch bei ganz kurzer Schließung des Stromes die Schlierenbildung unangenehm bemerkbar. Das Bild im Halbschattensystem begann sofort zu zittern und zu wogen und verschwand alsbald nach der einen Seite, wenn die Flüssigkeitströge nicht sehr genau einjustiert waren. Es kehrte, sobald der Strom wieder geöffnet war, nach Verlauf von etwa einer Minute wieder an seine alte Stelle zurück. Einwandfreie Resultate zu erhalten, war mir nur dadurch möglich, daß ich zwischen zwei aufeinander folgenden Beobachtungen etwa 5 Minuten verstreichen ließ und dann mich bemühte, bei Stromschluß sehr schnell zu beobachten. Für $\lambda = 645$ und $617 \mu\mu$ weicht C vom Mittel C' ab, dagegen ist ein Gang nicht zu erkennen, ebenso wenig eine systematische Abweichung der B von den B' .

Toluol: Ein Gang der Havelockschen Konstanten ist schwach angedeutet; die Differenz der beiden von B und B' gebildeten Kurven ist, wie man in Fig. 7 sieht, an den äußersten Punkten jedoch bei weitem nicht so groß wie bei Äthyläther.

m-Xylol: *C* zeigt keinen Gang, ebenso wenig *B'* — *B*, da zwei Vorzeichenwechsel vorhanden sind.

Gemeinsam für alle Flüssigkeiten wäre noch folgendes zu bemerken. Die mittleren Fehler der *B* deuten eine Abhängigkeit von der Wellenlänge an, indem sie im allgemeinen ihre Maximalwerte bei den äußeren λ , besonders nach dem violetten Ende des Spektrums hin, erreichen. Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, daß die Intensität der roten Linie 645 $\mu\mu$ im Vergleich zu den mehr in der Mitte des beobachteten Bereichs liegenden λ wesentlich geringer ist und daß bei der blauen Linie 488 $\mu\mu$ feinere Helligkeitsunterschiede im Halbschattensystem für das Auge nur sehr schwer wahrnehmbar sind.

Um die Beziehung zwischen den gefundenen Ergebnissen und der optischen Dispersion zu veranschaulichen, habe ich in folgender Tabelle für die einzelnen Flüssigkeiten die Differenzen n' zwischen den beiden extremen Werten von n aus Tabelle 1 mit den Maximalwerten der *B'* — *B* aus Tabelle 2 zusammengestellt. Erstere bilden ein Maß für die optische Dispersion. Um die Maximalwerte der *B'* — *B* deutlicher zu machen, sind jeweils die Summen der zu $\lambda = 645$ und 617 $\mu\mu$ bzw. $\lambda = 504$ und 488 $\mu\mu$ gehörenden Werte gebildet.

Tabelle 3.

	$n' \cdot 10^4$	erstes Maximum	zweites Maximum
Äthyläther	57	— 0,030	+ 0,043
Äthylbenzol	144	+ 003	— 005
Acetal	60	— 029	+ 026
Anisol	163	—	— ¹⁾
Buttersäureäthylester	63	— 006	+ 008
Phenetol	154	—	— ²⁾
Toluol	147	— 021	+ 016
<i>m</i> -Xylol	150	—	— ¹⁾

Nach dieser Tabelle wären für Äthyläther, Acetal und Buttersäureäthylester wegen ihrer kleinsten optischen Dispersion die größten Abweichungen der Beobachtung von der

1) Scheidet aus wegen zwei Vorzeichenwechseln.

2) Scheidet aus, da das zweite Maximum in der Mitte des beobachteten Bereichs liegt.

Havelockschen Formel zu erwarten. Ein Blick auf die angegebenen Maxima zeigt, daß diese Erwartung bei Äthyläther und Acetal durchaus zutrifft, bei der dritten Flüssigkeit jedoch weniger ausgesprochen erfüllt ist, als bei Toluol trotz dessen bedeutend größerem n' .

Die bei Äthyläther und Acetal offenbar vorhandene Abweichung zwischen Beobachtung und Theorie muß noch rechnerisch nachgeprüft werden. Für Äthyläther ist die Realität dieser Differenzen schon von Lyon gezeigt worden. Es handelt sich also noch darum, dasselbe für Acetal nachzuweisen.

Die Differenz $B' - B$ ist reell, wenn ihr absoluter Betrag die Summe der mittleren Fehler der einzelnen B und B' überschreitet. Die Fehler β der (beobachteten) B sind in Tabelle 2 bereits angegeben, daher sind zunächst noch die mittleren Fehler β' der (berechneten) B' zu bestimmen. Dazu benötigt man den mittleren Fehler ζ des Mittelwertes C . Diesen fand ich folgendermaßen. ζ sei der mittlere Fehler eines einzelnen C , dann ist:

$$\zeta^2 = \beta^2 \left(\frac{\partial C}{\partial B} \right)^2 = \beta^2 \left[\frac{\lambda \cdot n}{(n^2 - 1)^2} \right]^2.$$

Aus den mit dieser Formel erhaltenen 7 Werten von ζ (für jedes λ einen), ergibt sich aus:

$$\zeta = \pm \frac{1}{7} \sqrt{\sum \zeta^2}$$

der Wert $\zeta = \pm 0,0011 \cdot 10^{-11}$. Mit diesem folgt aus:

$$\beta'^2 = \zeta^2 \left(\frac{\partial B'}{\partial C} \right)^2 = \zeta^2 \left[\frac{(n^2 - 1)^2}{\lambda \cdot n} \right]^2$$

für jedes λ der mittlere Fehler des zugehörigen B' . In Tab. 4 sind alle diese Werte zusammengestellt.

Tabelle 4.

$\lambda \mu\mu$	$\beta \cdot 10^7$	$\zeta \cdot 10^{11}$	$\beta' \cdot 10^7$	$(\beta + \beta') 10^7$	$B' - B 10^7$
645	$\pm 0,004$	$\pm 0,007$	$\pm 0,0006$	0,005	0,018
617	001	001	0011	002	011
586	002	002	0011	003	003
560	002	002	0012	003	003
527	002	002	0013	003	009
504	002	002	0013	003	012
488	001	001	0014	002	014

Die $B' - B$ liegen also, wie die Tabelle zeigt, nicht mehr innerhalb dieser Fehlergrenzen. Die Realität der Abweichungen zwischen Beobachtung und Havelockscher Formel dürfte damit auch für Acetal erwiesen sein.

Da Tabelle 3 bezüglich Toluol vermuten läßt, daß diese Flüssigkeit das gleiche Verhalten wie Äthyläther und Acetal zeigt, führte ich die eben beschriebene Untersuchung auch für sie aus und erhielt folgendes Resultat:

Tabelle 5.

$\lambda \mu\mu$	$\beta \cdot 10^7$	$\zeta \cdot 10^{11}$	$\beta' \cdot 10^7$	$(\beta + \beta') 10^7$	$B' - B 10^7$
645	$\pm 0,000$	$\pm 0,000$	$\pm 0,0011$	0,001	0,016
617	002	001	0012	003	005
586	003	002	0012	004	000
560	005	003	0013	006	004
527	001	001	0014	002	004
504	003	001	0014	004	008
488	006	003	0015	008	008

Hieraus ist zu ersehen, daß meine Messungen noch keinen hinreichend sicheren Schluß über das Verhalten von Toluol zulassen. Die Möglichkeit wird durch sie jedoch nicht ausgeschlossen.

Wie bereits erwähnt, ist eine derartige Beziehung auch bei Buttersäureäthylester angedeutet. Ich habe die Rechnung für diese Flüssigkeit jedoch nicht erst durchgeführt; die β in Tabelle 2 zeigen schon so, daß eine solche Untersuchung negativ ausfallen muß.

§ 3. Ergebnis.

Die im vorigen Paragraphen erhaltenen Einzelergebnisse kann man zu folgendem Gesamtergebnis zusammenfassen.

Für Äthylbenzol, Anisol, Phenetol und m-Xylol ergeben meine Messungen eine hinreichende Übereinstimmung der Havelockschen Formel.

Bei Äthyläther wurde eine Abweichung, welche Lyon bereits fand, neu bestätigt. Acetal ergab sich als weitere Flüssigkeit, für welche die gleiche Ausnahme gilt wie für Äthyläther und zwar im gleichen Sinne. Bei beiden ist nämlich die beobachtete Dispersion der elektrischen Doppelbrechung kleiner als die nach Havelock berechnete.

Für Toluol und Buttersäureäthylester bleibt diese Frage noch unentschieden; bei ersterer Flüssigkeit ist das Bestehen einer Abweichung von der Theorie wahrscheinlicher als bei letzterer.

Der Zusammenhang zwischen optischer Dispersion und Dispersion der elektrischen Doppelbrechung scheint kein so einfacher zu sein, wie er in der Einleitung als Vermutung ausgesprochen wurde, da Toluol und Buttersäureäthylester ein entgegengesetztes Verhalten zeigen.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Hrn. Geh. Rat Himstedt auch an dieser Stelle für die Anregung zu vorstehender Arbeit wie auch für den bei der Ausführung erteilten Rat und Beistand meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., Physikal. Inst. der Universität.
Juli 1924.

(Eingegangen 30. März 1925.)

**6. Zur Farbentheorie
kolloidaler Metallsuspensionen;
von G. Jobst.**

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist im Wesentlichen eine Erweiterung und Ergänzung der von Mie¹⁾ gegebenen Theorie der Farben kolloidaler Lösungen für den Fall größerer Metallsuspensionen unter Verwendung neuerer Darstellungen der Zylinderfunktionen, wie sie von Debye²⁾ in Form semikonvergenter Reihen entwickelt worden sind. Für den Fall größerer Teilchen nämlich werden die von Mie angegebenen Methoden aus rechnerischen Gründen undurchführbar, weil man etwa ebenso viele Glieder der resultierenden Reihen mitnehmen müßte, als die Zahl $2\pi \cdot \frac{\text{Teilchenradius}}{\text{Wellenlänge}}$ angibt. Man ist daher genötigt, diese Reihen auf analytischem Wege zu summieren, was indes ohne Verwendung der Debyeschen Formeln unmöglich sein dürfte. Wir werden so schließlich zu einem Ausstrahlungs- und Absorptionsgesetz gelangen, welches für das gesamte Gebiet $\frac{2\pi \cdot \text{Teilchenradius}}{\text{Wellenlänge}} > 1$ mit hinreichender Genauigkeit gilt und den Anschluß an die Mieschen Rechnungen gestattet. Eine neuere Arbeit von Shoulejkin³⁾ in der sich der Verfasser im wesentlichen der Mieschen Methoden bedient, zeigt die ungeheuren Schwierigkeiten zahlenrechnerischer Natur für den Fall größerer Teilchen. Über die Unzulänglichkeit der Methode vgl. auch Fig. 1 und deren Text Kap. III, § 1.

Hinsichtlich der physikalischen Grundlagen des Problems berufen wir uns auf die von Mie (a. a. O., S. 378) dargelegten Gründe. Wir können insbesondere für größere Teilchen keiner-

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 25. S. 378. 1908.

2) P. Debye, Mathematische Annalen 67. S. 535, 1909; Sitzungsberichte der Münchener Akademie der Wissenschaften 1910; mat.-phys. Klasse Abhandlung 5.

3) W. Shoulejkin, Phil. Mag. Nr. 284, S. 307, 1924.

lei Zweifel darüber anerkennen, daß die Maxwellsche Theorie und die Rechnung mit den optischen Konstanten des kompakten Materials hier nicht gestattet sind, wenn sie bereits für kleinere Teilchen zu theoretischen Ergebnissen führen, die mit der Erfahrung in Einklang stehen.

Auch die Annahme einer einfachen Proportionalität zwischen Ausstrahlung bzw. Absorption und Konzentration der kolloidalen Lösungen ist vollauf berechtigt, wie u. a. aus einer Arbeit von R. C. Tolman¹⁾ hervorgeht.

Das erste Kapitel enthält die Aufstellung der Formeln der Gesamtstrahlung und Absorption für ein Kügelchen, das zweite Kapitel die Vereinfachung dieser Formeln durch Einführung der Debyeschen semikonvergenten Entwicklung und die Summation der resultierenden Reihen. Das dritte Kapitel schließlich dient der Diskussion und dem Vergleich mit der Mie'schen Arbeit.

(Eine ausführliche Darstellung des Themas findet sich in der Dissertation²⁾ des Verfassers, s. auch die Hinweise „Diss.“)

Bezeichnungen.

- λ Wellenlänge,
 - ω Kreisfrequenz des einfallenden Lichtes,
 - c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,
 - v reeller Brechungsindex,
 - κ Absorptionskoeffizient,
 - N_a komplexer Brechungsindex,
 - a Teilchendurchmesser,
- $$x = \frac{2\pi a}{\lambda} N_a \qquad y = \frac{2\pi a}{\lambda} N_i.$$

Die Indizes a und i beziehen sich auf den Außenraum und das Innere einer Kugel.

I.

§ 1. Die Gesamtstrahlung und Absorption einer Kugel.

Wir wollen darunter folgendes verstehen: Fällt Licht von einer unendlich entfernten Lichtquelle auf eine Kugel von beliebigem Material, die sich in einem durchsichtigen Mittel be-

1) R. C. Tolman, Journal of the american chemical society 41. Nr. 4. 1919. S. 581.

2) Universität München 1923, nicht gedruckt.

finden möge, so wird ein Teil des Lichtes in der Kugel als Joulesche Wärme absorbiert werden, ein Teil durch Reflexion, Brechung und Beugung in das Mittel gestrahlt werden. Den absoluten Betrag des absorbierten Teiles nennen wir $|A|$, den absoluten Betrag des abgestrahlten, diffus zerstreuten Teiles $|D|$. Die Maxwell'sche Theorie und das sich daraus ergebende Randwertproblem liefern folgende Werte (vgl. Mie, a. a. O.; Debye, a. a. O., Diss.):

$$(1) \quad |A| = \frac{\pi N_a}{k_a^3} \Re e \sum_1^{\infty} (2_n + 1) (A_n^1 + A_n^2),$$

$$(2) \quad |D| = \frac{\pi N_a}{k_a^3} \sum_1^{\infty} (2_n + 1) (|A_n^1|^2 + |A_n^2|^2),$$

wenn der einfallende Strahl im Vakuum die Intensität 1, in dem die Kugel umgebenden Mittel die Intensität N_a besitzt. Dabei bedeuten:

$$k_a^3 = \frac{\omega^3}{c^3} N_a^2.$$

$\Re e$ = reeller Teil von

$|$ = absoluter Betrag von

$$A_n^1 = (-1) \frac{N_n \psi_n(x) \psi'_n(y) - N_i \psi'_n(x) \psi_n(y)}{N_n \zeta_n(x) \psi'_n(y) - N_i \zeta'_n(x) \psi_n(y)}.$$

$$A_n^2 = (-1) \frac{N_i \psi_n(x) \cdot \psi'_n(y) - N_a \psi'_n(x) \psi_n(y)}{N_i \zeta_n(x) \psi'_n(y) - N_a \zeta'_n(x) \psi_n(y)}.$$

$\psi_n(\xi)$, $\zeta_n(\xi)$ sind Zylinderfunktionen und zwar

$$\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2} \xi} J_{n+\frac{1}{2}}(\xi),$$

$$\zeta_n(\xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2} \xi} H_{n+\frac{1}{2}}^1(\xi),$$

also im wesentlichen Besselsche und Hankelsche Funktionen mit halbzahligem Index, deren wesentlichste Eigenschaften, besonders ihre semikonvergenten Entwicklungen wir noch kennen lernen werden.

§ 2. Strahlung und Absorption einer Lösung.

Hinsichtlich der Strahlung einer kolloidalen Lösung machen wir, wie schon eingangs erwähnt, die einfachsten Annahmen, indem wir die Strahlung von N Teilchen gleich dem N -fachen Betrage der Strahlung eines Teilchens setzen, gültig für un-

endlich verdünnte Konzentrationen. Um den Vergleich und den Anschluß an die Miesche Arbeit zu erleichtern, werden wir uns in folgendem der von diesem Autor gewählten Symbole bedienen.

Wir geben die Konzentration C der Lösung in Kubikmillimeter Metall pro Kubikmillimeter Wasser an. Ist die Zahl der Teilchen N pro Kubikmillimeter, ihr Durchmesser $2a$, ihr Volumen $V = \frac{4\pi a^3}{3}$, so ist die Konzentration

$$C = N \cdot V = N \cdot \frac{4\pi a^3}{3}.$$

Die Gesamtstrahlung einer Lösung ist dann $R = 2DN = F_1C$, wenn wir mit Mie F_1 eine Größe nennen, die wohl von Teilchengröße und Wellenlänge, nicht aber von der Konzentration abhängt.

$$F_1 = 2D \cdot \frac{N}{C}.$$

Bei der Absorption ist die R analoge Größe k , die F_1 analoge Größe bei Mie K genannt. Es gilt also

$$k = 2A \cdot N = K \cdot C$$

$$K = 2A \cdot \frac{N}{C}.$$

k heißt der Absorptionskoeffizient der Lösung. Die sonst noch bei Mie auftretenden Größen hängen untereinander und mit den von uns benutzten Symbolen wie folgt zusammen:

$$k' = \Re = 2D \cdot N$$

$$K' = F_1 = 2D \cdot \frac{N}{C}$$

$$k'' = k - k'$$

$$K'' = K - K'.$$

Wir erinnern hier kurz an die physikalische Bedeutung von k , k' , k'' bzw. der ihnen in unserer Terminologie entsprechenden Größen $N \cdot (A, D, A - D)$. k stellt die Gesamtabsorption der Lösung dar, d. h. den Gesamtverlust, den der durchgehende Strahl beim Durchgang durch die Lösung infolge diffuser Strahlung und Joulescher Wärme in den Teilchen erleidet. k' ist der Verlust des Strahles durch diffuse Strahlung allein. Bleibt also k'' als derjenige Teil, der durch Joulesche Wärme in den Teilchen verloren geht. Wir wollen k' den Koeffizienten

der reinen Absorption nennen. Entsprechendes gilt für K , K' , K'' . Daß sich unsere Größen D und A von k/N und k''/N noch um einen Faktor 2 unterscheiden, liegt an der verschiedenen Normierung der auffallenden Intensität, bei Mie und uns. Wir haben so normiert, daß die Größe $A/\pi a^3$ für große Kugeln, d. h. also im Falle geometrischer Optik gleich 1 wird.

II. Die Koeffizienten A_n^1 , A_n^2 und die Summation der Reihen für Strahlung und Absorption.

§ 1. Notwendigkeit einer Näherungsdarstellung für die Zylinderfunktionen bei größerem Argument und höherer Ordnungszahl.

Die Reihenentwicklungen für D und A haben als Koeffizienten A_n^1 , A_n^2 aus Zylinderfunktionen zusammen gesetzte Komplexe. Die Konvergenz dieser Reihen für größeres Argument der Zylinderfunktionen ist sehr schlecht. Solange der Index kleiner als das Argument ist, sind alle Glieder der Entwicklungen von der gleichen Größenordnung, und an eine numerische Auswertung ist nicht zu denken, sobald das Argument der auftretenden Zylinderfunktionen die 1 wesentlich übersteigt. Der Gedanke liegt nahe, unter Zuhilfenahme asymptotischer Formeln einfacher Bauart, die Reihen analytisch zu summieren.

Nun nützen uns die gewöhnlichen semikonvergenten Darstellungen der Zylinderfunktionen gar nichts, da sie aufhören brauchbar zu sein, sobald der Index nicht sehr klein gegen das Argument ist. Von diesem Übelstand sind aber die von Debye mit der Methode der Sattelpunkte aus dem Sommerfeldschen Integral errechneten Darstellungen befreit, und wir werden im folgenden zeigen, wie es mit ihrer Hilfe gelingt die für uns nötigen Summationen auszuführen.

§ 2. Die Koeffizienten A_n^1 , A_n^2 bei vollkommen leitendem Kugelmateriale.

Das vollkommen leitende (reflektierende) Material ist charakterisiert durch $|N_i| = \infty$. Mithin nehmen unsere Koeffizienten A_n^1 , A_n^2 , wenn wir noch den belanglosen Faktor (-1) fortlassen, in diesem Falle die Gestalt an

$$A_n^1 = \frac{\psi_n^1(x)}{\zeta_n^1(x)} \quad A_n^2 = \frac{\psi_n(x)}{\zeta_n(x)}$$

$$x = \frac{2\pi a}{\lambda} N_a \text{ reell.}$$

Wir werden nun nicht für das ganze Gebiet der Variablen x je eine Entwicklung für ψ_n , ζ_n , ψ'_n , ζ'_n angeben können, sondern müssen vielmehr drei Fälle unterscheiden

$$\text{I.} \quad n + \frac{1}{2} \leq x - \varepsilon,$$

$$\text{II.} \quad x - \varepsilon + 1 \leq n + \frac{1}{2} \leq x + \varepsilon,$$

$$\text{III.} \quad x + \varepsilon + 1 < n + \frac{1}{2},$$

wobei wir über die Größe von ε und x , $\varepsilon < x$ erst im § 4, wo wir den Übergangsfall II genau untersuchen werden, festere Angaben machen werden. Dementsprechend müssen wir unsere

Summe \sum_1^{∞} in drei Abschnitte einteilen:

$$\sum_1^{\infty} = \sum_1^{m_1} + \sum_{m_1+1}^{m_2} + \sum_{m_2+1}^{\infty}$$

$$\text{mit} \quad m_1 = x - \varepsilon - \frac{1}{2} \quad m_2 = x + \varepsilon - \frac{1}{2}.$$

I. Für hinlänglich großes x und ε finden wir aus den Debyeschen Formeln (siehe Literaturnachweis der Einleitung), wenn wir den reellen Winkel τ_0 ($0 < \tau_0 < \frac{\pi}{2}$) durch die Formel

$$\cos \tau_0 = \frac{n + \frac{1}{2}}{x} \text{ definieren und unter } f_0 \text{ die Funktion verstehen.}$$

$$f_0 = \sin \tau_0 - \tau_0 \cos \tau_0,$$

$$(3) \quad \zeta_n(x) = \frac{e^{-i\left(x f_0 + \frac{\pi}{4}\right)}}{\sqrt{\sin \tau_0}}.$$

$$(4) \quad \psi_n(x) = \frac{\cos\left(x f_0 - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\sin \tau_0}}.$$

$$(5) \quad \zeta'_n(x) = e^{-i\left(x f_0 + \frac{\pi}{4}\right)} \sqrt{\sin \tau_0},$$

$$(6) \quad \psi'_n(x) = \cos\left(x f_0 + \frac{\pi}{4}\right) \sqrt{\sin \tau_0}.$$

Damit bekommen wir für unsere Koeffizienten

$$(7) \quad A_n^1 = \frac{\psi_n'(x)}{\zeta_n'(x)} = e^{-i(xf_0 - \frac{\pi}{4})} \cos\left(xf_0 + \frac{\pi}{4}\right) = \frac{1}{2}(1 + ie^{2ixf_0}),$$

$$(8) \quad A_n^2 = \frac{\psi_n(x)}{\zeta_n(x)} = e^{-i(xf_0 + \frac{\pi}{4})} \cos\left(xf_0 - \frac{\pi}{4}\right) = \frac{1}{2}(1 - ie^{2ixf_0}).$$

III. Definieren wir jetzt den Winkel τ_0 als negativ imaginäre Wurzel der Gleichung $\cos \tau_0 = \frac{n + \frac{1}{2}}{x}$, $n + \frac{1}{2} > x$, so wird bei entsprechender Umdeutung von

$$f_0 = \sin \tau_0 - \tau_0 \cos \tau_0^0$$

$$(3') \quad \zeta_n(x) = \frac{ie^{-ixf_0}}{i\sqrt{\sin \tau_0}},$$

$$(4') \quad \psi_n(x) = \frac{e^{ixf_0}}{\sqrt{i \sin \tau_0}},$$

$$(5') \quad \zeta_n'(x) = -ie^{ixf_0} \sqrt{i \sin \tau_0},$$

$$(6') \quad \psi_n'(x) = e^{ixf_0} \sqrt{i \sin \tau_0}$$

und unsere Koeffizienten nehmen für diesen Fall III. die Form an

$$(7') \quad A_n^1 = \frac{\psi_n'(x)}{\zeta_n'(x)} = ie^{2ixf_0}$$

$$(8') \quad A_n^2 = \frac{\psi_n(x)}{\zeta_n(x)} = -ie^{2ixf_0}$$

Im Falle III verschwinden die Koeffizienten A_n^1, A_n^2 mit unendlich wachsendem x wie eine Exponentialfunktion, wie man leicht erkennt, wenn man auf Grund der Definitionsgleichung $\cos \tau_0 = \frac{n + \frac{1}{2}}{x}$, $\tau_0 = -i\tau_0''$ setzt, wo τ_0'' eine reelle Größe > 0 bedeutet, und f_0 bildet. Es ist dann nämlich

$$if_0 = i(\sin \tau_0 - \tau_0 \cos \tau_0) = \operatorname{Cof} \tau_0'' (\tau_0'' - \operatorname{Isg} \tau_0'')$$

und damit

$$x = A_n^1 = 0 \quad x = A_n^2 = 0 \quad \left\{ \quad n + \frac{1}{2} > x. \right.$$

§ 3. Die Koeffizienten A_n^1, A_n^2 im Falle endlicher Leitfähigkeit des Kugelmateriale.

Die Koeffizienten A_n^1, A_n^2 haben hier die Form, unter Fortlassung des Faktors (-1) ,

$$A_n^1 = \frac{N_n \psi_n(x) \psi_n'(y) - N_i \psi_n'(x) \psi_n(y)}{N_n \zeta_n(x) \psi_n'(y) - N_i \zeta_n'(x) \psi_n(y)},$$

$$A_n^2 = \frac{N_i \psi_n(x) \psi_n'(y) - N_n \psi_n'(x) \psi_n(y)}{N_i \zeta_n(x) \psi_n'(y) - N_n \zeta_n'(x) \psi_n(y)},$$

$x = \frac{2\pi\alpha}{\lambda} N_n$ reell, $y = \frac{2\pi\alpha}{\lambda} N_i$ komplex wegen des komplexen $N_i = \nu_i(1 - ix_i)$.

Wir teilen die Summe \sum_1^∞ entsprechend dem Auftreten zweier Argumente in fünf Teilsummen

$$\sum_1^{m_1} + \sum_{m_1+1}^{m_2} + \sum_{m_2+1}^{m_3} + \sum_{m_3+1}^{m_4} + \sum_{m_4+1}^\infty; \quad \sum_{m_1=1}^{m_2} \quad \text{und} \quad \sum_{m_3+1}^{m_4}$$

nennen wir die Übergangssummen $U_i(x)$ und $U_{II}(y)$, für welche die besonderen im § 4 näher zu untersuchenden Entwicklungen gelten. Links der Übergangssumme $U_i(x)$ gelten für die Funktionen mit dem Argument x die Formeln (3), (4), (5), (6), rechts der Übergangssumme $U_{II}(x)$ die Formeln (3'), (4'), (5'), (6').

Für $\zeta_n(x)$, $\zeta_n'(y)$ gelten durchgängig für das ganze Gebiet $0 < n < \infty$ dieselben Entwicklungen. Bezeichnen wir mit τ_1 diejenige Wurzel der Gleichung $\cos \tau_1 = \frac{n + \frac{1}{2}}{y}$, die aus dem Werte von τ_1 hervorgeht, den τ_1 bei reellem y hat, mit f_1 die Funktion $f_1 = \sin \tau_1 - \tau_1 \cos \tau_1$, so ist für das ganze Gebiet

$$(9) \quad \zeta_n(y) = \frac{e^{-i\left(yf_1 - \frac{\pi}{4}\right)}}{\sqrt{\sin \tau_1}},$$

$$(10) \quad \zeta_n'(y) = e^{-i\left(yf_1 - \frac{\pi}{4}\right)} \sqrt{\sin \tau_1}.$$

Links der Übergangssumme $U_{II}(y)$ gelten in formaler Übereinstimmung mit (4), (6) für $\psi_n(y)$, $\psi_n'(y)$

$$(11) \quad \psi_n(y) = \frac{\cos\left(yf_1 - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\sin \tau_1}},$$

$$(12) \quad \psi_n'(y) = \cos\left(yf_1 + \frac{\pi}{4}\right) \sqrt{\sin \tau_1}.$$

Rechts der Übergangssumme $U_{II}(y)$, ebenfalls formal identisch mit (4'), (6'), ist

$$(11) \quad \psi_n(y) = \frac{e^{iyf_1}}{\sqrt{i \sin \tau_1}}$$

$$(12) \quad \psi_n'(y) = e^{iyf_1} \sqrt{i \sin \tau_1}$$

Der Wert von $n = M$, der die Lage der Übergangssumme $\ddot{U}_n(y)$ bestimmt, läßt sich aus der transzendenten Gleichung (13') der Debyeschen Akademiearbeit S. 16 berechnen. Eine genaue Berechnung des Wertes von M ist indes gar nicht nötig, für unsere Zwecke genügt es, durch eine einfache Überlegung zu wissen, daß M bei hinreichend von Null verschiedenem x (Absorptionskoeffizient) sehr groß gegen x ist und bereits für ein endliches x unendlich groß wird.

Die Koeffizienten A_n^1, A_n^2 der ersten Summe $\sum_1^{m_1}$ lauten jetzt

$$(13) \quad A_n^1 = \frac{1}{2} \left\{ 1 - e^{2i(xf_0 - yf_1)} \frac{1 - ir_1 e^{2iyf_1}}{1 + ir_1 e^{2iyf_1}} \right\},$$

$$(14) \quad A_n^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 - e^{2i(xf_0 - yf_1)} \frac{1 - ir_2 e^{2iyf_1}}{1 + ir_2 e^{2iyf_1}} \right\}$$

$$\text{mit} \quad r_1 = \frac{N_t \sin \tau_0 - N_a \sin \tau_1}{N_t \sin \tau_0 + N_a \sin \tau_1}, \quad r_2 = \frac{N_a \sin \tau_0 - N_t \sin \tau_1}{N_a \sin \tau_0 + N_t \sin \tau_1}.$$

Der Grenzfall des § 1 ist in diesen Formeln enthalten. Man erkennt das besser, wenn wir nach einer einfachen Umformung schreiben

$$(15) \quad A_n^1 = \frac{1}{2} \left\{ 1 - e^{2ixf_0} \frac{e^{-2iyf_1} - ir_1}{1 + ir_1 e^{-2iyf_1}} \right\},$$

$$(16) \quad A_n^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 - e^{2ixf_0} \frac{e^{-2iyf_1} - ir_2}{1 + ir_2 e^{-2iyf_1}} \right\}$$

und zeigen, daß für

$$vx \neq 0 \quad x = \infty$$

oder für

$$vx = \infty \quad x \neq 0$$

$$e^{-2iyf_1} = 0$$

wird.

Zu diesem Zwecke setzen wir

$$\tau_1 = a + ib \quad 0 < a < \frac{\pi}{2} \quad 0 > b > -\infty$$

$$\Re e(2iyf_1) = 2\nu \rho \cos a (x \operatorname{tg} a - ax - x b \operatorname{tg} a \operatorname{Igb} - \operatorname{Igb} b - a \operatorname{tg} a \operatorname{Igb} b + b),$$

wobei ν der reelle Brechungsindex des Kugelmateri als, $\zeta = \frac{2\pi a}{\lambda}$ ist. Merken wir ferner an, daß

$$\sin a \operatorname{Sin} b = -\frac{x}{1+x^2} \frac{n}{\nu \varrho}, \quad \cos a \operatorname{Cos} b = \frac{1}{1+x^2} \frac{n}{\nu \varrho},$$

$$\operatorname{tg} a \operatorname{Tg} b = -x$$

ist, so können wir auch schreiben

$$\Re e(2iyf_1) = 2\nu \zeta \operatorname{Cos} b \cos a \left(x \operatorname{tg} a + \frac{x}{\operatorname{tg} a} + \frac{1+x^2}{2} \ln \frac{\operatorname{tg} a - x}{\operatorname{tg} a + x} \right)$$

$$= \frac{2n}{1+x^2} \left(x \operatorname{tg} a + \frac{x}{\operatorname{tg} a} + \frac{1+x^2}{2} \ln \frac{\operatorname{tg} a - x}{\operatorname{tg} a + x} \right);$$

$\operatorname{tg} a$ läßt sich durch n und die Konstanten ν, x, ϱ ausdrücken:

$$\operatorname{tg}^2 a = \frac{1}{2} \left(\frac{\nu^2 \varrho^2 [1+x^2]^2}{n^2} + x^2 - 1 \right)$$

$$\left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{x^2}{\frac{1}{4} \left(\frac{\nu^2 \varrho^2 (1+x^2)^2}{n^2} + x^2 - 1 \right)^2}} \right).$$

Da $\ln \frac{\operatorname{tg} a - x}{\operatorname{tg} a + x}$ reell sein muß, so ist in der Gleichung $\operatorname{tg}^2 a$ nur das obere Vorzeichen der Wurzel gültig, woraus hervorgeht, daß $\operatorname{tg}^2 a > \frac{1}{2} \cdot 2 \left(\frac{\nu^2 \varrho^2 (1+x^2)^2}{n^2} + x^2 - 1 \right)$. Setzen wir ferner $x \geq 1$, was fast für alle Metalle zutrifft, so gilt die Ungleichung

$$\operatorname{tg} a > \frac{\nu \varrho (1+x^2)}{n}$$

$$\Re e(2iyf_1) > \frac{2n}{1+x^2} \frac{\nu \varrho (1+x^2)}{n} x > 2\nu \varrho x.$$

Damit ist zunächst das an sich selbstverständliche Resultat bewiesen, daß in dem allgemeinen Fall der Gleichung (15), (16) der besondere der Gleichung (7), (8) enthalten ist. Wichtiger ist, daß wir für den Fall absorbierenden Metalles und hinreichend großen Arguments $\frac{2\pi a}{\lambda} = \varrho$, $e^{-2iy\tau} = 0$ setzen können, so daß sich unsere Gleichungen (15), (16) vereinfachen zu:

$$(16) \quad A_n^1 = \frac{1}{2} \left\{ 1 + i e^{2iz/\varrho} \cdot r_1 \right\}$$

$$(17) \quad A_n^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 + i e^{2iz/\varrho} \cdot r_2 \right\}$$

$$r_1 = \frac{N_i \sin \tau_0 - N_a \sin \tau_1}{N_i \sin \tau_0 + N_a \sin \tau_1} \quad r_2 = \frac{N_a \sin \tau_0 - N_i \sin \tau_1}{N_a \sin \tau_0 + N_i \sin \tau_1}.$$

Für die dritte Summe $\sum_{m_3+1}^{m_3}$ erhalten wir dann

$$(18) \quad A_n^1 = i e^{2izf_0 r_1},$$

$$(19) \quad A_n^2 = i e^{2izf_0 r_2}$$

und für die fünfte Summe $\sum_{m_4+1}^{\infty}$ ebenso

$$(20) \quad A_n^1 = i e^{2izf_0 r_1},$$

$$(21) \quad A_n^2 = i e^{2izf_0 \cdot r_2}$$

in formaler Übereinstimmung mit (18), (19). Die Übergangssumme $U_n(y)$ und die fünfte Summe sind indes wegen des exponentiellen Verschwindens von e^{2izf_0} nicht mehr zu berücksichtigen.

§ 4. Der Übergangsfall.

Die von uns in den vorigen Paragraphen angegebenen Ausdrücke für $\psi_n(x)$, $\zeta_n(x)$ und deren Ableitungen sind nur die ersten Glieder von im wesentlichen nach Potenzen von $\eta = \frac{\text{ctg}^2 \tau_0}{\frac{x}{2} \sin \tau_0}$ fortschreitenden semikonvergenten Entwicklungen (vgl. Debye a. a. O., math. Annal. 67).

Je näher nun der Index n an den Wert des Argumentes x heranrückt, um so weniger werden die ersten Glieder der Reihen für eine Darstellung der Funktionen mit genügender Genauigkeit ausreichen. Es ist daher nötig, für die Übergangsfälle $n + \frac{1}{2} \sim x$ eine andere Entwicklung anzuwenden, die ebenfalls von Debye in der oben erwähnten Arbeit angegeben wurde. Dort ist auch der Nachweis erbracht, daß die verschiedenen Entwicklungen für $n + \frac{1}{2} < x$, $n + \frac{1}{2} \sim x$, $n + \frac{1}{2} > x$ lückenlos ineinander greifen. Allerdings ist es nicht möglich, aus den Debyeschen Formeln die Größe des Fehlers zu berechnen, den man macht, wenn man bei irgendeinem Gliede der Reihe abbricht. Als hinreichendes Kriterium für die Genauigkeit unserer Darstellung sind wir daher darauf angewiesen, das Verhältnis zweier aufeinander folgender Glieder anzusehen, ein Verfahren, mit dem man sich übrigens allgemein bei der Verwendung semikonvergenter Reihen begnügt.

Um die analytische Summation unserer Koeffizienten überhaupt zu ermöglichen, werden wir für die Fälle: Index < Argument, Index > Argument nur die Anfangsglieder der betreffende Reihen benutzen, während wir für den Übergangsfall die ersten drei Glieder dieser Reihe mitnehmen werden. Die Grenzindizes werden wir dann so wählen, daß die Genauigkeit der einen Darstellung gleich der Genauigkeit der anderen Darstellung an der Grenze beider ist, die Genauigkeit dabei gemessen an dem Verhältnis v der absoluten Beträge des ersten und zweiten Gliedes derselben Entwicklung.

Die Übergangsreihen für die Funktionen $\psi_n(x)$, $\zeta_n(x)$ usw. schreiten fort nach Potenzen von $\delta = \frac{x - n - \frac{1}{2}}{x^{\frac{1}{2}}}$. Um nun der Forderung gerecht zu werden, daß in den drei Reihen die Verhältnisse v an der Grenzstelle gleich sind, haben wir zu setzen

$$v_1 = v_u = v_2.$$

Die Bedingung $v_1 = v_2$ ist eo ipso erfüllt. Um der Bedingung $v_1 = v_u$ zu genügen, muß sein $\frac{c_1^1}{c_0^1} = \eta = \frac{c_1^u}{c_0^u} \cdot \delta_1$, wenn mit c_1^1 , c_0^1 die Koeffizienten des zweiten bzw. ersten Gliedes der Entwicklung für $n + \frac{1}{2} < x$, mit c_1^u , c_0^u die entsprechenden Koeffizienten der Übergangssumme gemeint sind.

Setzen wir in die letzte Gleichung die Werte von η und δ für $m_1 = n$ ein,

$$\eta_{\max} = \left(\frac{\operatorname{ctg}^2 \tau_0}{\frac{x}{2} \sin \tau_0} \right)_{n=m_1} = \eta_{m_1}$$

oder

$$x - \left(m_1 + \frac{1}{2} \right) \cong \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\eta} \right)^{1/2} \cdot \left(m_1 + \frac{1}{2} \right)^{1/2} \cong 2^{-1/2} \cdot \eta^{-1/2} \cdot x^{1/2}$$

$$x \gg 1$$

und

$$\delta_{\max} = \frac{x - (m + \frac{1}{2})}{x^{\frac{1}{2}}} = 2^{-1/2} \eta^{-1/2} = \delta_{m_1},$$

so erhalten wir für η die Bestimmungsgleichung

$$\frac{c_1^1}{c_0^1} \cdot \eta_{m_1} = \frac{c_1^u}{c_0^u} \delta_{m_1}$$

oder

$$\eta_{m_1} = \left(\frac{c_0^1 \cdot c_1^u}{c_1^1 \cdot c_0^u} \right)^{1/2} \cdot 2^{-1/2}.$$

Daraus berechnet sich dann

$$m_1 = x - 2^{-1/2} \cdot \eta_{m1}^{-1/2} \cdot x^{1/2} - \frac{1}{2}.$$

$$m_2 = x - 2^{-1/2} \cdot \eta_{m1}^{-1/2} \cdot x^{1/2} - \frac{1}{2}.$$

Die Werte m_3, m_4 würden sich ganz ähnlich berechnen. Da aber die Übergangssumme $\bar{U}_{II}(y)$, wie schon im vorigen Paragraph ausgeführt, keinen wesentlichen Beitrag zum Resultat geben, so erübrigt es sich, die Rechnung für diesen Fall auszuführen. Die Zahlen m_1 und m_2 müssen als Summationsindizes ganze Zahlen sein, wir werden sie also so wählen, daß sie den in den obigen Gleichungen bestimmten Zahlen m_1, m_2 möglichst nahe kommen. Endlich haben wir noch die Formel selbst für den Übergangsfall anzugeben. Bezeichnen wir mit α, β, γ Zahlenkoeffizienten der ersten drei Glieder

$$\alpha = 6^{1/2} \sin \frac{\pi}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right),$$

$$\beta = 6^{1/2} \sin \frac{2\pi}{3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right),$$

$$\gamma = 6^{1/2} \sin \frac{3\pi}{3} \Gamma\left(\frac{3}{3}\right) = 0.$$

dann ist

$$(22) \quad \zeta_n(x) = -\frac{2}{3\pi} \sqrt{\frac{\pi x}{2}} \left\{ \frac{\alpha e^{-i\frac{2\pi}{3}}}{x^{\frac{1}{3}}} + \frac{\beta e^{-i\frac{4\pi}{3}}(x-n-\frac{1}{2})}{x^{\frac{2}{3}}} \right\},$$

$$(23) \quad \psi_n(x) = +\frac{1}{3\pi} \sqrt{\frac{\pi x}{2}} \left\{ \frac{\alpha}{x^{\frac{1}{3}}} + \frac{\beta}{x^{\frac{2}{3}}} \left((x-n-\frac{1}{2}) \right) \right\}.$$

Unter Verwendung der Rekursionsformel der Zylinderfunktionen

$$(2_n + 1) \frac{d}{dx} [\psi_n(x) \text{ oder } \zeta_n(x)]$$

$$= (n+1) [\psi_{n-1}(x) \text{ oder } \zeta_{n-1}(x)] - n [\psi_{n+1}(x) \text{ oder } \zeta_{n+1}(x)]$$

und unter Zuhilfenahme folgender Vernachlässigungen

$$\frac{x-n-\frac{1}{2}}{2n+1} < \frac{1}{4} x^{-1/2} \quad \text{gegen } 1$$

$$\frac{\beta}{\alpha} \frac{x-n-\frac{1}{2}}{x^{\frac{2}{3}}} < \frac{1}{2} x^{-1/2} \quad \text{gegen } 1 \cdot x^{-1/2}$$

$$\sin \tau_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{x}\right)^2 \left(\frac{N_e}{N_i}\right)^2} \sim \sqrt{1 - \left(\frac{N_e}{N_i}\right)^2} \sim 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{N_e}{N_i}\right)^2$$

und in dem speziell zu behandelnden Falle des Goldes
 $|N_i| > |N_a|$

$$\sin \tau_1 = 1$$

erhalten wir dann für die Koeffizienten des Übergangsfalles
 für die reflektierende Kugel

$$(24) \quad A_n^1 = -\frac{1}{2} e^{i \frac{4\pi}{3}} \quad A_n^2 = -\frac{1}{2} e^{i \frac{2\pi}{3}}$$

und für die Kugel mit endlicher Absorptionsfähigkeit

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} A_{n1} &= -\frac{1}{2} \frac{N_a \frac{\alpha}{x \frac{1}{2}} + i N_i \frac{\beta}{x \frac{1}{2}}}{-i \frac{2\pi}{3} + \frac{N_a \frac{\alpha}{x \frac{1}{2}} + i N_i \frac{\beta}{x \frac{1}{2}}}{-i \frac{4\pi}{3}}} \\ A_n^2 &= -\frac{1}{2} \frac{N_i \frac{\alpha}{x \frac{1}{2}} + i N_a \frac{\beta}{x \frac{1}{2}}}{-i \frac{2\pi}{3} + \frac{N_i \frac{\alpha}{x \frac{1}{2}} + i N_a \frac{\beta}{x \frac{1}{2}}}{-i \frac{4\pi}{3}}} \cdot 1) \end{aligned} \right.$$

§ 5. Strahlung und Absorption.

a) Die vollkommen reflektierende Kugel.

Für diesen Sonderfall sind die Werte $|D|$ und $|A|$ aus
 unseren Gleichungen (1) und (2) identisch. Denn jetzt gilt die
 Relation

$$|A_n^{1,2}|^2 = \Re c A_n^{1,2}.$$

Es ist nämlich

$$\zeta_n(x) = \psi_n(x) + i \chi_n(x),$$

mithin

$$A_n^2 = \frac{\psi_n(x)}{\psi_n(x) + i \chi_n(x)}$$

$$|A_n^2|^2 = \Re_n A_n^2 = \frac{\psi_n^2(x)}{\psi_n^2(x) + \chi_n^2(x)} \quad \text{reell}$$

$$|A_n^1|^2 = \Re_n A_n^1 = \frac{\psi_n'^2(x)}{\psi_n'^2(x) + \chi_n'^2(x)}.$$

Wir erhalten dann mit Rücksicht auf (7), (8)

$$\begin{aligned} D &= A = \frac{\pi}{k_n^2} \Re_n \sum_1^{\infty} (2n+1) (A_n^1 + A_n^2) \\ &= \frac{\pi}{k_n^2} \Re_n \left\{ \sum_1^{m_1} (2n+1) + \sum_{m_1+1}^{m_2} (2n+1) (A_n^1 + A_n^2) + 0 \right\} \end{aligned}$$

1) Eine genaue Durchführung der zu den Formeln (24), (25) führen-
 den Rechnungen findet der Leser in der Münchner Dissertation.

mit

$$\left. \begin{aligned} m_1 &= x - f x^{1/2} - \frac{1}{2} \\ m_2 &= x + f x^{1/2} - \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} f = 2^{-1/2} \eta_{m_1}^{-1/2} = 0,478.$$

Die erste Summe gibt

$$m_1(m_1 + 2) = x^2 - 2f x^{1/2} + x + f^2 \cdot x^{1/2} + \dots$$

Die zweite Summe

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(m_2 - m_1)(m_2 + m_1 + 2) &= \frac{1}{2} \cdot 2f x^{1/2}(2x + 1) \\ &= 2f x^{1/2} + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (26) \quad D = A &= \frac{\pi}{k_n^2} \cdot x^3 \left(1 + \frac{1}{x} + f^2 \cdot \frac{1}{x} \frac{4}{3} + \dots \right) \\ &= \pi a^2 \left(1 + \frac{1}{x} + f^2 \cdot \frac{1}{x} \frac{4}{3} + \dots \right) \end{aligned}$$

mit

$$x = \frac{2\pi a N_s}{\lambda} \gg 1.$$

b) Kugeln aus Material mit endlicher Leitfähigkeit.

In diesem Falle sind D und A wegen der Entwicklung Joulescher Wärme in der leitenden Kugel verschieden.

Mit dem Koeffizienten aus Formel (16), (17) bzw. (18), (19) wird

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} D &= \frac{\pi}{k_n^2} \sum_1^{\infty} (2n+1) (|A_n^1|^2 + |A_n^2|^2) \\ &= \frac{\pi}{k_n^2} \left\{ \frac{1}{4} \sum_1^{m_1} (2n+1) (2 + |r_1|^2 + |r_2|^2) \right. \\ &\quad - \frac{1}{2} I_m \sum_1^{m_1} (2n+1) (r_1 + r_2) e^{2izf_0} \\ &\quad + \sum_{n=1}^{m_2} (2n+1) (|A_n^1|^2 + |A_n^2|^2) a \\ &\quad \left. + \sum_{n=1}^{m_2} (2n+1) e^{4izf_0} (|r_1|^2 + |r_2|^2) \right\}, \end{aligned} \right.$$

wobei jetzt e^{4izf_0} in der letzten Summe reell ist.

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} A &= \frac{\pi}{k_n^2} \Re_n \sum_1^{\infty} (2n+1)(A_n^1 + A_n^2) \\ &= \frac{\pi}{k_n^2} \left\{ \sum_1^{m_1} (2n+1) - \frac{1}{2} Jm \sum_1^{m_1} (2n+1)(r_1 + r_2) e^{2i\pi f_0} \right. \\ &\quad \left. + \Re e \sum_{m_2+1}^{m_2} (2n+1)(A_n^1 + A_n^2)_{II} \right. \\ &\quad \left. - Jm \sum_{m_2+1}^{m_2} (2n+1) e^{2i\pi f_0} (r_1 + r_2) \right\} \end{aligned} \right.$$

da

$$\begin{aligned} &\sum_1^{m_1} (2n+1) \left\{ \frac{1}{4} |1 + i e^{2i\pi f_0} r_1|^2 + \frac{1}{4} |1 + i e^{2i\pi f_0} r_2|^2 \right\} \\ &= \sum_1^{m_1} (2n+1) (2 + |r_1|^2 + |r_2|^2) - \frac{1}{2} Jm e^{2i\pi f_0} (r_1 + r_2) \\ &\quad \frac{1}{2} \Re e i \sum_1^{m_1} (2n+1) e^{2i\pi f_0} (r_1 + r_2) \\ &= -\frac{1}{2} Jm \sum_1^{m_1} (2n+1) e^{2i\pi f_0} (r_1 + r_2) \\ &\quad \Re e \sum_{m_2+1}^{m_2} (2n+1)(A_n^1 + A_n^2) \\ &= -Jm \sum_{m_2+1}^{m_2} (2n+1) e^{2i\pi f_0} (r_1 + r_2). \end{aligned}$$

Wir haben zunächst die hier vorkommenden Reihen zu summieren. Sie haben den Typus der linken Seiten von (29), (30), (31). Wir geben

$$(29) \quad \sum_1^{m_1} \cos \tau_0 e^{2i\pi f_0} (r_1 + r_2) = - \frac{[\cos \tau_0 e^{2i\pi f_0} (r_1 + r_2)]_{m_1+1}}{1 - e^{-2i\tau_0(m_1+1)}},$$

$$(30) \quad \sum_{m_2+1}^{m_2} \cos \tau_0 e^{2i\pi f_0} (r_1 + r_2) = \frac{[\cos \tau_0 e^{2i\pi f_0} (r_1 + r_2)]_{m_2+1}}{1 - e^{-2i\tau_0(m_2+1)}},$$

$$(31) \quad \sum_{m_2+1}^{m_2} \cos \tau_0 e^{4i\pi f_0} (|r_1|^2 + |r_2|^2) = \frac{[\cos \tau_0 \cdot e^{4i\pi f_0} (|r_1|^2 + |r_2|^2)]_{m_2+1}}{1 - e^{-4i\tau_0(m_2+1)}}.$$

Dies geschieht durch Anwendung der Formeln

$$\sum_1^n q(n) = \varphi(n+1) - \varphi(1),$$

$$q(n) = \varphi(n+1) - \varphi(n) = \Delta \varphi(n).$$

Denn setzen wir

$$q(n) = \cos \tau_0 e^{2ixf_0(r_1 + r_2)},$$

$$\varphi(n) = - \frac{[\cos \tau_0 e^{2ixf_0(r_1 + r_2)}]_n}{1 - e^{-i\tau_0(n+1)}},$$

so erhalten wir

$$(32) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi(n+1) - \varphi(n) = - [\cos \tau_0 (r_1 + r_2)]_n \\ \left\{ \frac{e^{2ixf_0(n+1)}}{1 - e^{-2i\tau_0(n)}} - \frac{e^{2ixf_0(n)}}{1 - e^{-2i\tau_0(n-1)}} \right\}, \end{array} \right.$$

indem wir wegen des vorausgesetzten großen Wertes von x und der damit verbundenen sehr langsamen Veränderlichkeit der Funktionen $\cos \tau_0$ und $r_1 + r_2$ den Faktor $\cos \tau_0 (r_1 + r_2)$ als quasikonstant vor die geschweifte Klammer ziehen können. Begnügen wir uns mit dem ersten Gliede der Entwicklung

$$f_0(n+1) - f_0(n) = - \frac{\tau_0}{1!x} + \frac{1}{2!x^2 \sin \tau_0} + \frac{\cos \tau_0}{3!x^3 \sin^3 \tau_0} + \dots$$

gültig für

$$0 \leq n \leq m_1,$$

so können wir statt obiger Gleichung (32) schreiben

$$\varphi(n+1) - \varphi(n) = - [\cos \tau_0 (r_1 + r_2)]_n e^{2ixf_0(n)} \cdot \left\{ \frac{e^{-2i\tau_0(n)}}{1 - e^{-2i\tau_0(n)}} - \frac{1}{1 - e^{2i\tau_0(n-1)}} \right\}$$

oder nach einigen Umformungen (genaue Rechnung siehe Diss.), wenn man in Rechnung zieht, daß wegen des vorausgesetzten großen Wertes von x

$$\tau_0(n) - \tau_0(n-1) = - \frac{1}{x} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{n - \frac{1}{2}}{x}\right)^2}}$$

und

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{e^{-2i\tau_0(n)}}{1 - e^{-2i\tau_0(n)}} - \frac{1}{1 - e^{-2i\tau_0(n-1)}} \right\} \\ &= - \left\{ 1 - \frac{1}{2x} \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{n - \frac{1}{2}}{x}\right)^2\right] \sqrt{1 - \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{x}\right)^2}} \right\} \sim -1, \end{aligned}$$

solange $0 \leq n_1 \leq m_1$ ist,

$$(33) \quad \varphi(n+1) - \varphi(n) = [\cos \tau_0 \cdot (r_1 + r_2)]_n e^{2ixf_0(n)} = q(n).$$

Gleiches läßt sich für die Summen

$$\sum_{m_1+1}^{m_2} \cos \tau_0 \cdot e^{2ixf_0(r_1 + r_2)}$$

und

$$\sum_{m_1+1}^{m_2} \cos \tau_0 e^{4ixf_0(|r_1|^2 + |r_2|^2)}$$

zeigen.

Schreiben wir endlich noch statt der Summe

$$\frac{1}{4} \sum_1^{m_1} (2n+1)(2 + |r_1|^2 + |r_2|^2)$$

auf Grund eines Eulerschen Theorems

$$(34) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4} \int_1^{m_1+1} (2n+1) dn (2 + |r_1|^2 + |r_2|^2) \\ - \frac{1}{8} \left\{ (2n+1)(2 + |r_1|^2 + |r_2|^2) \right\}_1^{m_1+1} + - \\ \text{oder} \\ \tau_0 = \arccos \frac{m+\frac{1}{2}}{x} \\ \frac{x^2}{2} \int_0^{\tau_0} \cos \tau_0 (2 + |r_1|^2 + |r_2|^2) d\tau_0 - \frac{1}{8} \left\{ \dots \right\}_1^{m_1+1}, \end{array} \right.$$

indem wir auch hier in r_1 und r_2 statt

$$\sin \tau_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{x} \right)^2 \left(\frac{N_s}{N_t} \right)^2}$$

einfach 1 schreiben, so daß der Integrand eine Funktion von $\sin \tau_0$ allein ist, so folgt unter Einsetzen von

$$m_1 = x - f x^{1/2} - \frac{1}{2}$$

$$m_2 = x + f x^{1/2} - \frac{1}{2}$$

und mit Verwendung ohne weiteres verständlicher Abkürzungen für die einzelnen Terme von A und D

$$(35) \quad D = \frac{\pi}{k_n} (d_1 + d_2 + d_3 + d_4),$$

$$\begin{aligned}
 (36) \quad A &= \frac{\pi}{k_n^2} (a_1 + a_2 + a_3 + a_4) \\
 d_1 &= x^2 \left[s^2 - 2\mu' \left(1 + \frac{1}{\mu'^2 + \mu''^2} \right) s + \frac{2\mu'(\mu'^2 - \mu''^2)}{\mu''(\mu'^2 + \mu''^2)} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\operatorname{arctg} \frac{s(\mu'^2 + \mu''^2) + \mu'}{\mu''}}{\mu''} \right. \\
 &\quad \left. + 2\mu'^2 \ln(s^2 + 2\mu' s + \mu'^2 + \mu''^2) + 2\mu' \frac{\mu'^2 - \mu''^2}{\mu''} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\operatorname{arctg} \frac{s + \mu'}{\mu''}}{\mu''} \right] \\
 &\quad - \frac{+ 2\mu'^2}{(\mu'^2 + \mu''^2)^2} \ln(s^2(\mu'^2 + \mu''^2) + 2\mu' s + 1) \Bigg]_{s=0}^{s=1} \\
 &\quad - x(1 - \frac{1}{2}s^2) \left\{ 1 - \mu' s \left(\frac{1}{N_1(\mu', \mu'', s)} + \frac{1}{N_2(\mu', \mu'', s)} \right) \right\}.
 \end{aligned}$$

Die dabei benutzten Abkürzungen haben die Bedeutung

$$s = x^{-1/2} \sqrt{2(f - x^{-1/2})},$$

$$\mu' - i\mu'' = \frac{N_i}{N_a} = \frac{\nu(1 - i\kappa)}{N_a},$$

$$\mu' = \frac{\nu}{N_a}, \quad \mu'' = \frac{\nu\kappa}{N_a},$$

$$N_1(\mu', \mu'', s) = (\mu' s + 1)^2 + \mu''^2 s^2,$$

$$N_1(\mu', \mu'', s) = (\mu'' s + 1)^2 + \mu'^2 s^2,$$

$$N_2(\mu', \mu'', s) = (\mu' + s)^2 + \mu''^2,$$

$$N_2(\mu'', \mu', s) = (\mu'' + s)^2 + \mu'^2,$$

$$d_2 = - \frac{x^{1/2}(1 - \frac{1}{2}s^2)}{2\sqrt{2f}} \{ \cos(\frac{2}{3}s^3 x) \Re(r_1 + r_2) - \sin(\frac{2}{3}s^3 x) \Im(r_1 + r_2) \},$$

$$\Re(r_1 + r_2) = - \left\{ \frac{1 - s^2(\mu'^2 + \mu''^2)}{N_1(\mu', \mu'', s)} + \frac{(\mu'^2 + \mu''^2) - s^2}{N_2(\mu', \mu'', s)} \right\},$$

$$\Im(r_1 + r_2) = - 2\mu'' s \left\{ \frac{1}{N_1(\mu', \mu'', s)} - \frac{1}{N_2(\mu', \mu'', s)} \right\}$$

bei gleichem Werte von s wie vorher.

$$\begin{aligned}
 d_3 &= 2fx^{1/2} \left\{ 1 + \frac{3\beta}{2\alpha} \frac{\mu'' - \frac{\mu'}{\sqrt{3}} v_1}{1 + \frac{\beta}{\alpha} x^{-1/2} (\mu' \sqrt{3} - \mu'') + \frac{\beta^2}{\alpha^2} x^{-1/2} (\mu'^2 + \mu''^2)} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{3\beta}{2\alpha} \frac{\mu'' + \frac{\mu'}{\sqrt{3}} v_1}{(\mu'^2 + \mu''^2) + \frac{\beta}{\alpha} x^{-1/2} \mu'' + \frac{\beta^2}{\alpha^2} x^{-1/2} (1 + \mu' \sqrt{3})} \right\},
 \end{aligned}$$

mit

$$v_1 = +1$$

$$d_4 = \frac{2x^{4/3}}{\sqrt{2(f+x^{-1/3})}} \left(1 + \frac{1}{2}s^2\right) e^{-1/3 s^2 x} (|r_1|^2 + |r_2|^2),$$

$$\text{mit } |r_1|^2 + |r_2|^2 = 2 - 4\mu'' s \left\{ \frac{1}{N_1(\mu'', \mu', s)} - \frac{1}{N_2(\mu'', \mu', s)} \right\}$$

und

$$s = x^{-1/3} \sqrt{2(f+x^{-1/3})}.$$

$$a_1 = x^3(1 - 2fx^{-1/3} + x^{-1} + f^2 x^{-4/3} \dots),$$

$$a_2 = d_2,$$

a_3 wie d_3 , nur statt $v_1 = +1$ $v_2 = -1$ zu setzen

$$a_4 = -\frac{2x^{4/3}}{\sqrt{2(f+x^{-1/3})}} \left(1 + \frac{1}{2}s^2\right) e^{-1/3 s^2 x} J_m(r_1 + r_2),$$

mit

$$J_m(r_1 + r_2) = -2\mu' s \left\{ \frac{1}{N_1(\mu'', \mu', s)} - \frac{1}{N_2(\mu'', \mu', s)} \right\}$$

und

$$s = x^{-1/3} \sqrt{2(f+x^{-1/3})}.$$

Es ist noch folgende Bemerkung zu obigen Formeln zu machen. Sowohl das Integral (35) wie die Summe in (35) haben als Grenzübergang nicht m_1 , sondern $m_1 + 1$. Wir haben also in vorstehendem dadurch einen kleinen Fehler begangen, daß wir innerhalb des Integrals bzw. der Summe zwischen m_1 und $m_1 + 1$ nicht die Übergangsentwicklung, sondern die der ersten Summen von 1 bis m_1 angewandt haben. Das zeigt sich an einem verschwindenden imaginären Bestandteil von d_1 , d_2 und a_2 , der ganz herausfällt, sobald $x^{1/3} \geq f$, $x \geq 8$ ist.

III. Die Diskussion der Lösungen.

§ 1. Die vollkommen reflektierende Kugel. Kolloidale Lösungen solcher Teilchen.

Wir hatten im letzten Paragraphen des vorigen Kapitels als Strahlungsformel für diesen Fall erhalten

$$D = A = \pi a^2 \left(1 + \frac{1}{x} + f^2 \cdot \frac{1}{x^{4/3}}\right) + -$$

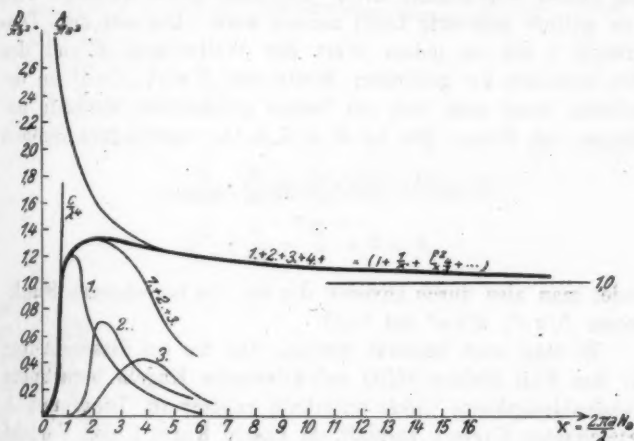
$$x = \frac{2\pi \pi N_a}{\lambda}$$

$$f = 0,478 \dots$$

Eine Dispersionsabhängigkeit ist wegen der fast völligen Unabhängigkeit des Brechungsindex N_a des Wassers im optischen Wellenlängengebiet praktisch nicht vorhanden. Die natürliche Darstellung der Strahlungsformel gibt sich dadurch von selbst als

$$\frac{D}{\pi a^2} = \frac{A}{\pi a^2} = F(x),$$

d. h. die bezogene Strahlung ist im Falle völliger Reflexion eine Funktion der einzigen unabhängigen x ; es kommt, ab-



Bezogene Absorption u. Strahlung einer vollkommen reflektierenden Kugel.
Fig. 1.

gesehen von dem Faktor N_a nur auf das geometrische Verhältnis von Kugelradius zu Wellenlänge an. Ich habe, um diese Verhältnisse deutlich zum Ausdruck zu bringen, in Fig. 1 als Ordinate die Größe $D/\pi a^2$ als Abszisse x aufgetragen. Es entspricht die Kurve 1. + 2. + 3. der Summe der drei ersten elektrischen + magnetischen Schwingungen (vgl. Mie). Unsere Darstellung kann aufgefaßt werden als die Summe der unendlich vielen Schwingungen, die sich unterhalb von $x = 4$ gut an die durch exakte Summation gebildete Kurve anschließt. Die Kurven 1., 2., 3. sind aus Werten von $\psi_n, \chi_n, \psi'_n, \chi'_n$ ge-

bildet, die den Darstellungen von Debye¹⁾ entnommen sind. Die stark ausgezogene Kurve zeigt schließlich den wahrscheinlichen Verlauf der Strahlungsfunktion über das ganze Gebiet der veränderlichen x .

Während also für kleine Kugelradien das Rayleighsche λ^{-4} -Gesetz gilt und die Kügelchen seitlich blauviolettcs Licht ausstrahlen, verschiebt sich bei wachsendem Kugelradius die ausgestrahlte Farbe mehr nach der langwelligen Seite des Spektrums, während gleichzeitig der Effekt der einzelnen Farbe ein immer schwächerer wird. Für sehr grobe Teilchen wird das seitlich gestreute Licht nahezu weiß. Um aus dem Diagramm 1 die zu jedem Wert der Wellenlänge λ und des Durchmessers $2a$ gehörigen Werte von $D/\pi a^2$, $A/\pi a^2$ zu ermitteln, kann man sich am besten graphischer Methode bedienen (vgl. Diss.). Die bei Mie (a. a. O.) angegebenen Größen

$$F = K' = 2D \cdot \frac{N}{C} = \frac{3}{2a} \cdot \frac{D}{\pi a^2},$$

$$K = 2A \cdot \frac{N}{C} = \frac{3}{2a} \cdot \frac{A}{\pi a^2}$$

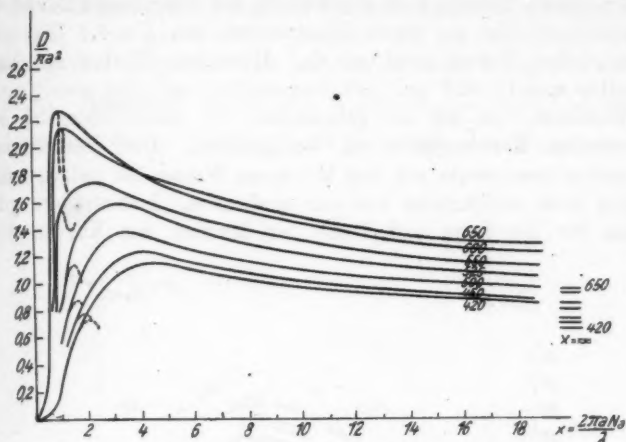
findet man also durch Division der von uns berechneten Funktionen $D/\pi a^2$, $A/\pi a^2$ mit $2a/3$.

Es mag noch bemerkt werden, daß die bei diesem Autor für den Fall kleiner völlig reflektierender Kugeln berechnete Ausstrahlungskurve noch unterhalb unserer im Diagramm 1 gezeichneten Kurve 1 verläuft, da unsere Kurve 1 den Verlauf von $\frac{1}{x^3} \cdot 3 \cdot (|A_1|^2 + |A_1^2|^2)$ darstellt, während Mie sich für sehr kleine Kugeln mit $\frac{1}{x^3} \cdot 3 \cdot |A_1|^2$, also der ersten elektrischen Schwingung begnügt.

§ 2. Goldkugeln. Kolloidale Goldlösungen.

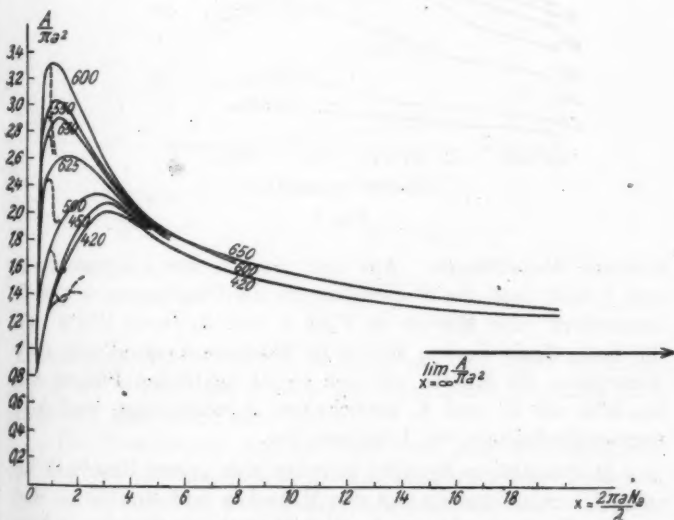
Berechnet man die Funktionen D und A in den letzten Gleichungen des vorigen Kapitels für Gold, so ergeben sich die Zahlenwerte für $D/\pi a^2$ und $A/\pi a^2$ der auf den Kugelquerschnitt bezogenen Ausstrahlung und Absorption, die ich in den Tafeln I und II der Dissertation zusammengestellt habe.

1) P. Debye, Ann. d. Phys. 30. S. 106. 1909.



Bezogene Strahlung einer Goldkugel.

Fig. 2.



Bezogene Absorption einer Goldkugel.

Fig. 3.

Mit diesen Zahlen sind die Kurven der Diagramme 2 und 3 gezeichnet bis zu einem Mindestwert von $x = 4$. Die gestrichelten Kurven sind aus den Mieschen Werten der Tabellen a. a. O. 438 und 441, umgerechnet und nur soweit eingezeichnet, wie wir sie gebrauchen, um einen Übergang zu unserem Kurvensystem zu ermöglichen. Die Verbindung unserer Grenzwerte mit den Mieschen Werten ist naturgemäß eine recht willkürliche und nur qualitative. Insbesondere gilt das für die Lage und Höhe der Maxima der Kurven für

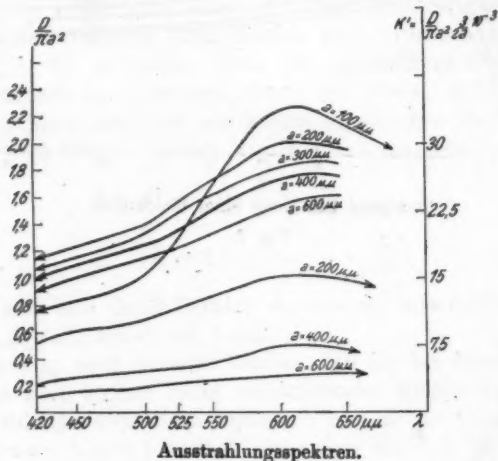
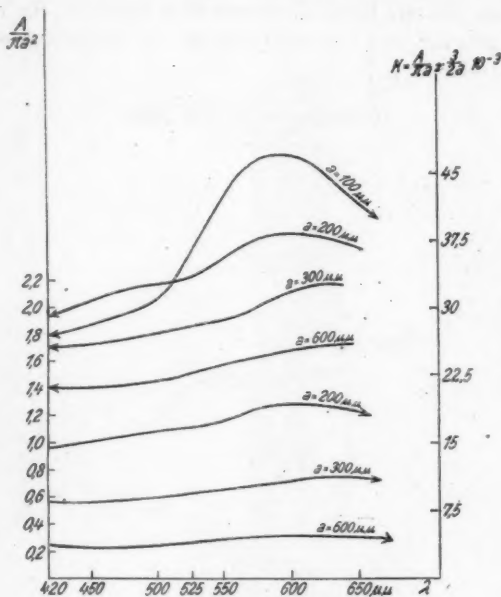


Fig. 4.

kleinere Wellenlängen. Aus den Kurven der Diagramme 2 und 3 sind dann die Spektralkurven der Diagramme 4 und 5 konstruiert. Die Kurven in Figg. 4 und 5, deren Pfeile auf die linke Skala deuten, stellen die bezogene Ausstrahlung und Absorption, die Kurven mit den rechts deutenden Pfeilen die bei Mie mit K' und K bezeichneten Ausstrahlungs- und Absorptionsfunktionen von Lösungen dar.

In qualitativer Hinsicht befinden sich unsere Resultate in voller Übereinstimmung mit den Mieschen und sind ferner die stetigen Fortsetzungen in das Gebiet gröberer Teilchen. Ein Vergleich der Diagramme 1, 2 und 3 zeigt, daß völlig reflek-

tierende Kugeln, mit Ausnahme der sehr kleinen, nie die starkfarbigen Lösungen erzeugen können, wie sie selbst noch bei recht groben Kügelchen mit kolloidalem Gold hervorgebracht werden. Besonders für mittlere Werte von $x = \frac{2\pi a N_a}{\lambda}$ ist die Absorption durch Wärmeverluste innerhalb der Kugel sehr



Absorptionsspektren.

Fig. 5.

beträchtlich; sie nimmt mit wachsendem x ab, wobei vor allem für lange Wellen kaum noch ein Unterschied zwischen Ausstrahlung und Absorption besteht.

Die Maxima der Ausstrahlungs- und Absorptionsspektren werden mit wachsendem Kugelradius (Diagramm 4 und 5) immer flacher. Vor allem das Absorptionsspektrum zeigt deutlich, wie die Lösungsfarbe in der Durchsicht vom grünblau zum grün zum allmählichen Erblässen kommt. Die Ausstrahlungs-

spektren zeigen bereits bei verhältnismäßig feinen Suspensionen die charakteristische Goldfarbe gelb, die dann bei größeren Teilchen, nach rotgelb gehend, weniger intensiv leuchtet. Bei ganz groben Teilchen ist allein die rotgelbe Eigenfarbe des Goldes ausschlaggebend.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrtem Lehrer, Herrn Professor Sommerfeld, für die vielfache Anregung und Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 2. April 1925.)

en.
en
ei
len

ch-
el-
nk

en.

en
en
Bei
des

ch-
el-
nk

≡ **Pfeiffer's** ≡

Neu! D.R.P. angem. **Neu!**
Ganz aus Stahl!



Literatur:
STINTZING, Phys. Zeitschr. 1922, pag. 463; Zeitschr.
f. techn. Physik 1922, Nr. 12 pag. 369.

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe

Saugleistung;
15 Liter auf Aussetzen jeder
Entladung in **10 Sekunden**
vom Vorvakuum ab.

Listen von Abtlg. „A“ anfordern

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 1



SPINDLER & HOYER G. m. b. H.



SARTORIUSWERKE A.G.

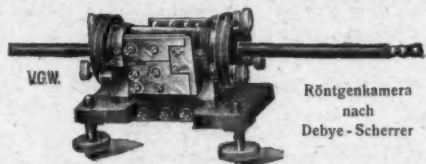
**VEREINIGUNG
GÖTTINGERWERKE G. m. b. H.**

Postfach 73 · GÖTTINGEN A · Kurzestr. 17

liefert die

Vorlesungsapparate

nach Prof. Pohl, Göttingen



Verlangen Sie unsere Liste
Z über Neuerungen — W über Unterrichtsapparate

ELEKTROSCHALTWERKE A.G.



GEBR. RUHSTRAT A.G.



Wagen und Gewichte

mit höchster Empfindlichkeit in hochfein. Ausstattung

Analysenwagen

Mikrowagen

Apothekerwagen

Präzisionswagen

*



Gegründet 1870

Telephon - Nr. 129

Telegr.-Adresse:
Sartoriuswerke



**Kaufen Sie
keine Wage
ohne die
Sartorius-
Reitersicherung**

Geschützt durch
D. R. P. 402191

*

Katalog
Präcis 6
kostenfrei



MAX KOHL A. G.

Physikalische Apparate

Demonstrations-Rundfunk-

Empfangs-Apparate

Mechan.-Techn. Lehrmodelle

Funkeninduktoren * Stimmgabeln

Labor. Luftpumpen u. Gebläse

Projektions-Apparate

Experimentier-Schalttafeln

Verdunkelungs-Vorrichtungen

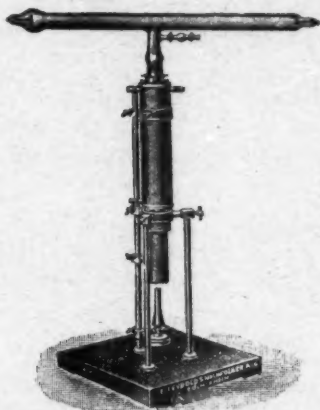
Laboratorienmöbel

Max Kohl A.G. Chemnitz 2

Gründungsjahr 1876

NEUE HOCHVAKUUM- DIFFUSIONSPUMPE

aus Metall
nach Professor GAEDE
D. R. P. und Auslandspatente



Saugleistung: 15 Liter per Sekunde
Vorvakuum: 20 mm

Vergl. Zeitschrift für technische Physik,
Jahrg. 1923, Nr. 10

*

Alleinige Hersteller:

E. Leybold's Nachfolger A.-G.

Köln a. Rhein · Brüderstraße 7

Sonderliste auf Wunsch!

Metzger & Wittig, Leipzig

